

**Zur Darstellung und Charakterisierung
ausgewählter Übergangsmetalloxide -
Ein Beitrag zu niedrigdimensionalen
 $S = 1/2$ Systemen**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Timo Taetz

aus Oldenburg (Oldbg.)

Köln 2008

Berichtersteller/in:

Prof. Dr. Angela Möller
Prof. Dr. Gerd Meyer

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. John Mydosh

Tag der mündlichen Prüfung: 04. 07. 2008

"We have found it of paramount importance that in order to progress, we must recognize our ignorance and leave room for doubt. Scientific knowledge is a body of statements of varying degrees of certainty - some most unsure, some nearly sure, but none absolutely certain. [...] But that is the way that is scientific. It is scientific only to say what is more likely and what less likely, and not to be proving all the time the possible and impossible." [1]

Richard P. Feynman

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum von Oktober 2004 bis Januar 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln 11. 2005 bis 18. 11. 2005 am Laboratoire Léon Brillouin in Saclay, Frankreich und am 11./12. 04. 2005 am DELTA, Dortmund unter Anleitung von Frau Prof. Dr. Angela Möller durchgeführt.

Meiner Doktormutter Frau Prof. Dr. Angela Möller bin ich herzlich dankbar für die unkomplizierte Aufnahme im Insitut für Anorganische Chemie und die tatkräftige Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von Übergangsmetalloxiden, welche auf ihre strukturellen und physikalischen Eigenschaften hin untersucht werden. Die Kristallstruktur der Oxidhalogenide ScOCl , TiOCl und VOCl wird am Beispiel des an Einkristallen röntgenographisch untersuchten ScOCl vorgestellt. TiOCl wurde vornehmlich mit dem Ziel synthetisiert, um das Verhalten unter hohem externen Druck zu untersuchen, wobei der in der Literatur diskutierte Isolator-Metall Übergang nicht bestätigt werden kann. Die Möglichkeit der Dotierung eines Mott-Hubbard Systems, zur Überführung in den metallischen Zustand, wird durch Interkalation von TiOCl mit Lithium über die Butyl-Lithium Route untersucht. TiOCl und VOCl Einkristalle und Pulverproben wurden mit dem Ziel weiterer spektroskopischer Messungen dargestellt, welche kurz besprochen werden.

Die $S = 1/2$ "Zick-Zack Ketten" Verbindung In_2VO_5 mit vierwertigem Vanadium wird erstmalig auf ihre physikalischen Eigenschaften hin untersucht. Einkristall- und Pulverröntgenbeugung bei tiefen Temperaturen lassen eine subtile strukturelle Verzerrung erkennen, welche von fundamentalen Änderungen der magnetischen und elektronischen Eigenschaften begleitet wird. Der Übergang von ferro- zu antiferromagnetischer Wechselwirkung geht einher mit einer Lokalisierung der Ladungsträger, welche jedoch auch bei tiefen Temperaturen nicht in eine magnetisch langreichweitig geordnete Phase übergehen. Stattdessen lassen ESR und NMR Experimente auf kurzreichweitige magnetische Fluktuationen schließen, welche mit einer Spin-Glas artigen Ordnung bei tiefen Temperaturen konform ist.

Strukturelle Details der Verbindung $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$, in welcher die magnetischen Cu^{2+} Ionen ein *honeycomb* Strukturmotiv bilden, werden mithilfe von spektroskopischen Methoden und Pulverneutronendiffraktometrie untersucht. Die vermutete Anordnung der Cu^{2+} und V^{5+} Ionen innerhalb von Domänen mit etwa 300 Å Ausdehnung wird bestätigt. Hieraus resultiert eine ungeordnete Stapelfolge in *c*-Richtung. Neutronendiffraktion, Messungen der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung geben keinerlei Hinweis auf die Existenz einer magnetischen langreichweitigen Ordnung. Die in der magnetischen Suszeptibilität beobachteten Anomalien bei tiefen Temperaturen lassen sich vermutlich eher durch Defekt-Spins an Domänengrenzen erklären.

InGaCuO_4 und $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$ werden strukturell mittels Pulverröntgendiffraktometrie untersucht, wobei für $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$ zum ersten Mal strukturelle Parameter erhalten werden konnten. Die Untersuchungen legen eine statistische Besetzung mit Ga^{3+} und Cu^{2+} Ionen nahe, wie sie auch bei InGaCuO_4 beobachtet wird. Messungen der magnetischen Suszeptibilität beider Verbindungen untermauern diesen Befund, wobei keine Anzeichen für das Auftreten einer langreichweitigen magnetischen Ordnung bis 2 K gefunden wird.

Abstract

The following work will be concerned with the synthesis of transition metal oxides and with the investigation of their physical properties. The crystal structure of the oxyhalides ScOCl, TiOCl and VOCl will be presented on the basis of single-crystal diffraction data obtained for ScOCl. TiOCl was synthesized mainly for high pressure investigations. These were carried out in order to learn more about the proposed insulator to metal transition, which could not be verified. The possibility of doping a Mott-Hubbard Insulator in order to drive it into the metallic state was investigated by Lithium intercalation of TiOCl via the Butyl-Lithium route. Single crystals and powder samples of TiOCl and VOCl were obtained with the aim of spectroscopic investigations, which will be discussed briefly.

The $S = 1/2$ "zigzag ladder" compound In_2VO_5 with tetravalent vanadium is investigated with respect to its physical properties for the first time. Single crystal and powder x-ray diffraction reveal subtle structural changes at low temperatures, which are accompanied by fundamental alterations of the magnetic and electronic properties. The transition from ferro- to antiferromagnetic coupling goes along with a localization of the charge carriers. Nonetheless, no long range magnetic ordering can be observed even at low temperatures. ESR and NMR experiments rather suggest the occurrence of short range magnetic fluctuations which are in accord with a spin-glass ordering scenario.

Structural details of the $S = 1/2$ *honeycomb* lattice compound $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ are revealed using spectroscopic techniques and powder neutron diffraction. Thereby, the recently proposed structural arrangement of copper and vanadium could be verified. These exist only in domains of about 300 Å, and are stacked in an irregular fashion along the *c*-direction. Neutron diffraction, measurements of the specific heat and the thermal expansion give no evidence for a magnetic long range ordering. The anomalies observed in the low temperature magnetic susceptibility are supposed to originate from defect spins at the domain boundaries.

InGaCuO_4 and $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$ are investigated by means of powder x-ray diffraction, whereby structural parameters of $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$ are obtained for the first time. This analysis suggests a disordered arrangement of copper and gallium ions for $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$, analogous to the statistical occupation in InGaCuO_4 . These findings are supported further by magnetic measurements of both compounds, which show no signs for the occurrence of long range magnetic order down to 2 K.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeiner Teil	5
2.1	Allgemeine Arbeitstechniken	5
2.2	Beugungsmethoden	5
2.3	Einkristallröntgenbeugung	6
2.4	Pulverröntgendiffraktion	7
2.4.1	Rietveld Verfeinerung	8
2.4.2	Neutronen Pulverdiffraktion	12
2.5	Spektroskopische Methoden	12
2.6	Materialien und Geräte	14
3	Spezieller Teil I: Übergangsmetall-Oxidhalogenide	17
3.1	Einführung und Motivation	17
3.2	ScOCl als Beispiel für den FeOCl-Strukturtyp	18
3.2.1	Synthese von ScOCl	18
3.2.1.1	Ammonium Halogenid Route	18
3.2.1.2	Nass-chemische Verfahren	20
3.2.1.3	Chemischer Transport	20
3.2.2	Einkristall Strukturuntersuchung	21
3.2.2.1	Strukturbeschreibung	21
3.3	TiOCl - eine $S = 1/2$ Kette	26
3.3.1	Synthese von TiOCl	29
3.3.1.1	Zur Beständigkeit von TiOCl	33
3.3.2	TiOCl unter hohem Druck	33
3.3.2.1	Elektrischer Transport unter Druck	34
3.3.2.2	Zur Kristallstruktur von TiOCl unter Druck	37
3.3.3	Lithium Interkalation von TiOCl	42
3.3.3.1	Synthese	44
3.3.3.2	Charakterisierung	45
3.3.3.3	FIR Spektroskopie	46
3.3.3.4	Elektrische Leitfähigkeit	47
3.4	VOCl - ein $S = 1$ Spin System	49
3.4.1	Synthese von VOCl	50
3.4.2	Spezifische Wärme von VOCl	52
3.4.3	Vis-NIR Spektroskopie	52
3.4.4	Raman Spektroskopie	53
3.5	Vergleichende IR-spektroskopische Untersuchungen	54

4	Spezieller Teil II: Indium-Übergangsmetall-Oxide	59
4.1	Einführung und Motivation	59
4.2	In_2VO_5 - eine $S = 1/2$ Zick-Zack Kette	60
4.2.1	Einleitung	60
4.2.2	Präparation von In_2VO_5	60
4.2.3	Einkristallstrukturuntersuchungen	64
4.2.3.1	Kristallstruktur von In_2VO_5 bei Raumtemperatur	64
4.2.3.2	Kristallstruktur bei tiefen Temperaturen	72
4.2.4	Magnetische Messungen	73
4.2.5	Spezifische Wärme von In_2VO_5	77
4.2.6	Elektrische Leitfähigkeit	79
4.2.7	Festkörper-NMR Messungen	80
4.2.8	Elektronen-Spin-Resonanz Messungen	81
4.2.9	Diskussion und Literaturvergleich	85
4.3	$\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ - ein $S = 1/2$ Honeycomb Strukturmotiv	90
4.3.1	Einleitung	90
4.3.2	Synthese von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	91
4.3.3	Kristallstruktur von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	92
4.3.3.1	Kupfer - Vanadium Ordnung	98
4.3.4	Magnetismus von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	104
4.3.5	Thermische Ausdehnung und spezifische Wärme	106
4.3.6	Schlussbemerkung zum Magnetismus von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	111
4.4	InGaCuO_4 und $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$ - strukturelle $\text{Cu}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$ Unordnung	112
4.4.1	Einleitung	112
4.4.2	Synthese	112
4.4.3	Kristallstruktur von InGaCuO_4	114
4.4.4	Kristallstruktur von $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$	117
4.4.5	Magnetismus	122
4.4.6	$\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$	125
4.4.7	Diskussion	129
5	Zusammenfassung und Ausblick	131
5.1	ScOCl , TiOCl und VOCl	131
5.2	In_2VO_5	132
5.3	$\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	132
5.4	InGaCuO_4 und $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$	133
	Literaturverzeichnis	135
	Abbildungsverzeichnis	149
	Tabellenverzeichnis	153

1 Einleitung

Übergangsmetallverbindungen, insbesondere deren Oxide, zählen zu den ältesten von der Menschheit verwendeten Materialien. Schon bei den Höhlenmalereien der Steinzeitmenschen wurden Farben benutzt, welche auf Eisenoxid Pigmenten beruhen [2, 3], und schon die ältesten gefundenen Kompass der Welt benutzten eine aus dem Mineral Magnetit gefertigte Kompassnadel, siehe Abbildung 1.1. Neben diesen beiden Anwendungen, welche auch im einundzwanzigsten Jahrhundert noch eine grosse Rolle spielen, werden Übergangsmetalloxide heutzutage z. B. in der Elektronik-Industrie als Ferroelektrika in Kondensatoren (BaTiO_3) [4, 5], als Kathodenmaterial für wiederaufladbare Akkumulatoren (Li_xCoO_2) [6] oder als Bandpassfilter in modernen mobilen Telefonen ($\text{Ba}_3\text{ZnTa}_2\text{O}_9$) eingesetzt [7]. Ein prominentes weiteres Beispiel sind Verbindungen, welche den sogenannten Colossal-Magneto-Resistance (CMR) Effekt aufweisen, der starken Änderung des elektrischen Widerstands im magnetischen Feld, wie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [8]. Dabei sind die Möglichkeiten noch lange nicht ausgeschöpft, ständig wird über neue Anwendungsfelder, etwa als nicht-flüchtige Datenspeicher in der Informationstechnologie, sogenannte DRAMs, nachgedacht [9]. Einen ganz neuen Weg versucht die *Spintronik* einzuschlagen. Damit ist eine neue Art von Elektronik gemeint, welche sich neben der Ladung der Elektronen auch deren Spin zunutze macht. Zu deren Verwirklichung werden Übergangsmetalloxide mit speziellen Eigenschaften zur Zeit intensiv erforscht [10].

Diese grosse Bandbreite von Anwendungen beruht auf der enormen Vielfalt der physikalischen und strukturellen Eigenschaften der Übergangsmetalloxide [12]. Viele häufige Strukturtypen wie Perowskit (CaTiO_3), Spinell (MgAl_2O_4), Pyrochlor ($\{\text{Na,Ca}\}_2\{\text{Nb,Ta}\}_2\text{O}_7$) oder Delafossit (CuFeO_2) werden bei den Übergangsmetalloxiden gefunden. Die physikalischen Eigenschaften der Übergangsmetalloxide beruhen auf der Vielzahl der unterschiedlichen Strukturtypen und dem Charakter der Übergangsmetall-Sauerstoff Bindung, welche von nahezu ionisch bis hin zu metallischer Natur variieren kann [13, 14]. Auf der einen Seite finden sich sehr gute elektrische Isolatoren wie BaTiO_3 oder TiO_2 , dem häufigsten industriellen Weisspigment, andererseits gibt es metallische Leiter wie Na_xCoO_2 oder LaNiO_3 . Viele Übergangsmetalloxide zeigen Temperatur- oder ladungsträgerabhängige Metall-Isolator Übergänge [15, 16, 17], wie V_2O_3 oder $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, dem ersten Hochtemperatur Supraleiter [18]. Im Bereich des Magnetismus zeigen Übergangsmetalloxide so gut wie alle bekannten Eigenschaften von Ferromagnetismus über Antiferromagnetismus bis hin zu komplizierten Phasen wie Spin-Gläsern, Spin-Peierls Ketten oder Spin-Flüssigkeiten [19, 20]. Die ungewöhnlichen Eigenschaften der Übergangsmetalloxide, die sie von anderen Verbindungen wie intermetallischen Phasen oder ionischen Isolatoren unterscheiden, haben ihre Ursache unter anderem in dem geringen Überlapp zwischen den Sauerstoff $2p$ -Zuständen mit den d -Orbitalen der Metallionen. Daraus resultieren typische elektronische Bandbreiten von etwa 1 bis 2 eV, während normale Metalle Bandbreiten von 5 bis 15 eV haben. Eine geringe Bandbreite führt zu starken Elektron-Elektron Wechselwirkungen, welche ein Verständnis der elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Übergangsmetalloxide erschweren, und die Entwicklung neuer theoretische Konzepte erforderlich machen [21, 22, 23]. Die zwei konträren Beschreibungen für äussere Elektronen in Festkörpern sind die Bändertheorie (delokalisiert) und die Ligandenfeldtheorie (lokalisiert). Im



Abbildung 1.1: Links: Steinzeitliche Höhlenmalerei eines Pferdes, gefunden in Lascaux, Frankreich. Die gelbe Farbe beruht auf dem Eisenoxidpigment Goethit $\alpha\text{-FeOOH}$ [2]. Rechts: Vorläufer eines Kompasses aus dem antiken China, vermutlich Qin Dynastie (221 - 206 v. Chr.). Der ausbalancierte, aus Magnetit (Fe_3O_4) gefertigte Löffel in der Mitte der Tafel wird in Rotation gebracht und richtet sich nach Stillstand in Nord-Süd Richtung aus. Die gezeigte Anordnung diente allerdings nicht zur Navigation, sondern zum Auffinden einer geeigneten Grabstätte. Nach Simonyi [11].

Bändermodell, welches für Systeme mit grossem Überlapp zwischen Orbitalen benachbarter Atome anwendbar ist, ist die Energie U die für den Transfer eines Valenzelektrons von einem Orbital in ein anderes, einfach besetztes Orbital auf dem gleichen Platz aufzuwenden ist klein, im Vergleich zur Bandbreite W . In der Ligandenfeldtheorie, welche für lokalisierte Elektronen Anwendung findet, ist U dagegen grösser als W . Für Übergangsmetalloxide mit unvollständig besetzten d Orbitalen ist $U \approx W$, weshalb sowohl delokalisiertes ("itinerantes") als auch lokalisiertes Verhalten gefunden wird. Aus diesem Grund führt die Berechnung der elektronischen Eigenschaften selbst einfacher Oxide wie CoO oder VO_2 im Rahmen einer bändertheoretischen Beschreibung zu völlig falschen Ergebnissen.

Um ein besseres Verständnis der mannigfaltigen Eigenschaften der Übergangsmetalloxide zu erlangen, ist es deshalb notwendig sowohl neue theoretische Konzepte zu entwickeln, als auch nach neuen, ungewöhnlichen Phänomenen Ausschau zu halten. Der Festkörperchemie fällt dabei eine besondere Rolle zu, denn ihre Aufgabe ist es, durch explorative oder gezielte Synthese neue Verbindungen zu identifizieren und Systeme zu entwickeln, um bestimmte physikalische Phänomene zu adressieren. Die Erforschung von Übergangsmetalloxiden ist daher von Beginn an stark interdisziplinär ausgerichtet gewesen.

Die vorliegende Arbeit ist auf die Darstellung und Untersuchung von Übergangsmetalloxiden fokussiert, welche eine effektive Spinquantenzahl $S = 1/2$ mit unterschiedlichen Strukturmerkmalen tragen. Der erste Teil beschäftigt sich mit den $3d$ Oxidhalogeniden ScOCl , TiOCl und VOCl . Der Strukturtyp aller drei Verbindungen wird zunächst an ScOCl diskutiert, wobei im Rahmen dieser Arbeit eine Einkristallstrukturuntersuchung dieser d^0 Verbindung erfolgte. Die $S = 1/2$ Verbindung TiOCl mit Ti^{3+} (d^1 Konfiguration) wurde mit dem Ziel weiterführender Untersuchungen vor allem zum Verhalten unter externem Druck synthetisiert. Die magnetischen Austauschwechselwirkungen von TiOCl können in erster Näherung als eindimensional betrachtet werden [24, 25]. Die druckabhängigen Untersuchungen erfolgten in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Abd Elmeguid vom II. Physikalischen Institut der

Universität zu Köln, wovon kurz berichtet wird. Ebenfalls in Kooperation mit dem II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln, Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Grüninger, und mit dem Zernike Institut for Advanced Materials, Groningen, Niederlande, wurden spektroskopische Messungen an der $S = 1$ Verbindung VOCl durchgeführt. Der zweite Teil dieser Arbeit handelt von den Indiumverbindungen In_2VO_5 , $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$, InGaCuO_4 und $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$. Die Anordnung der $S = 1/2$ tragenden Cu^{2+} bzw. V^{4+} Ionen in diesen Verbindungen generiert unterschiedliche magnetische Wechselwirkungspfade. In_2VO_5 wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal auf seine physikalischen Eigenschaften hin untersucht, wobei eine Vielzahl von Methoden zum Einsatz kam. Die Messungen erfolgten teilweise in Zusammenarbeit mit dem Institut für Werkstoffforschung (IFW), Dresden und dem II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln, Arbeitsgruppen Prof. Dr. J. Mydosh und Prof. Dr. M. Braden. Am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln begonnene Arbeiten zu $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ konnten fortgeführt werden, insbesondere konnte ein bisher unbestätigter Aspekt der Kristallstruktur mithilfe von Pulver Neutronenbeugung aufgeklärt werden. Desweiteren wurden vor allem die magnetischen Eigenschaften der Verbindung untersucht. Auch hierbei bestand eine Kooperation mit dem IFW, Dresden und dem II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln. InGaCuO_4 und $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$ schliesslich wurden mittels Pulverröntgendiffraktometrie strukturell charakterisiert, ergänzend dazu wurden magnetische Messungen durchgeführt.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Da einige der in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen, bzw. die zu ihrer Darstellung benutzten Edukte, stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, wurden die Arbeiten zum Teil in Handschuhkästen der Firma M. Braun vorgenommen. Das als Inertgas verwendete Argon wird dabei kontinuierlich umgewälzt und mittels Molekularsieb und Kupferkatalysator von eventuellen Wasser- und Sauerstoffspuren befreit. So lassen sich Konzentrationen von unter 1 ppm H_2O und O_2 erreichen.

Als Reaktionscontainer dienten bei der Darstellung der Oxidhalogenide ScOCl , TiOCl und VOCl sowie In_2VO_5 unter Vakuum abgeschmolzene Kieselglasampullen. Dabei wurden die innig homogenisierten Reaktionsedukte in ein einseitig geschlossenes, verjüngtes und zuvor bei 1000° ausgeheiztes Kieselglasrohr eingebracht und dieses dann an eine Schutzgas-/Vakuumanlage angeschlossen. Mit Hilfe eines Knallgasbrenners lässt sich die Verjüngung nun unter dynamischem Vakuum soweit verengen, dass eine geschlossene Ampulle abgeschweisst werden kann.

Die Oxidhalogenide wurden über Chemischen Transport dargestellt. Dazu wurden die verschweissten Kieselglasampullen liegend in einen Röhrenofen plaziert, so dass das eine Ende etwa zwei Zentimeter aus dem Ofen herausragt, um ein entsprechendes Temperaturgefälle zu erreichen.

Die Darstellung der Verbindungen $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$, InGaCuO_4 und $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$ erfolgte an Luft, da weder die eingesetzten Edukte, noch die Reaktionsprodukte luftempfindlich sind. Um ein möglichst inniges Gemenge von Edukten zu erhalten, hat es sich bei der Darstellung von Oxiden bewährt diese in einer Achatreibschale mit etwas beigefügtem Ethanol gründlich zu homogenisieren [26]. Nach dem Verdampfen des Ethanols wird das Eduktgemenge in einer hydraulischen Stempelzelle unter 5 t Druck zu Pulverpresslingen von 9 mm Durchmesser gepresst, um eine möglichst hohe Diffusionsrate der Konstituenten zu erzielen. Die Presslinge wurden in Korundtiegel-, oder Schiffchen zur Reaktion in den jeweils verwendeten Ofen eingeführt.

2.2 Beugungsmethoden

Typische interatomare Abstände in Festkörpern liegen in der Größenordnung von einigen Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$), so dass zur Aufklärung der mikroskopischen Struktur elektromagnetische Strahlung von höchstens dieser Wellenlänge in Frage kommt. Dies entspricht einer Energie von etwa $\hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{10^{-10} \text{ m}} \approx 12 \cdot 10^3 \text{ eV}$, also gerade der Energie von Röntgenstrahlung. Bei der Röntgenbeugung macht man sich Interferenzerscheinungen bei der Streuung am Festkörpergitter zunutze, siehe Abbildung 2.1

Trifft ein paralleler monochromatischer Röntgenstrahl der Wellenlänge λ unter dem Glanzwinkel θ auf eine Schar von Netzebenen die untereinander den Abstand d_{hkl} haben, so addieren sich die gestreuten Strahlen nur dann konstruktiv, wenn die *Bragg'sche Gleichung* für konstruktive

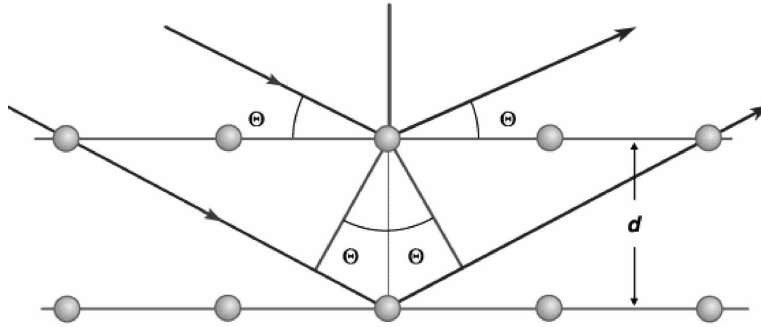


Abbildung 2.1: Zur Veranschaulichung der Bragg Bedingung.

Interferenz erfüllt ist:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Dabei bezeichnet $n = 1, 2, 3, \dots$ die Beugungsordnung [27]. Die Netzebenenabstände d_{hkl} und damit die Gitterparameter können nun aus den bekannten Größen λ und θ berechnet werden. Bei der Beugung am Kristallgitter geht die Information über die Phase ϕ der gebeugten Wellen verloren, da man nur die Intensitäten I der Wellen messen kann. Dieser Umstand stellt das zentrale *Phasenproblem* der Röntgenbeugung dar. Für die Intensitäten $I(hkl)$ gilt:

$$I_0(hkl) \propto |F_0(hkl)|^2$$

Dabei ist $F_0(hkl)$ der *Strukturfaktor*, welcher aus der Summe der *Atomformfaktoren* f_j , der Streuvermögen der einzelnen Atome in der Elementarzelle, besteht:

$$F_0(hkl) = \sum_j f_j \exp \left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \cdot \underbrace{[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]}_{i\phi}$$

Der Faktor B_j wird als Debye-Waller Faktor bezeichnet und dient zur Berücksichtigung von (thermischen) Fluktuationen der Atome. Will man aus der Messung eines Satzes von Röntgenbeugungsbildern eines Kristalls Informationen über dessen atomare Struktur erlangen, d.h. aus den gemessenen Intensitäten auf die Strukturfaktoren zurückschliessen, muss das Phasenproblem gelöst werden, wozu man sich bei der Einkristallstrukturanalyse meist den sog. *direkten Methoden*, oder der *Patterson Synthese* bedient [28].

2.3 Einkristallröntgenbeugung

Bei der Einkristallstrukturanalyse mittels Röntgenbeugung werden von einem geeigneten Einkristall viele Beugungsbilder in verschiedenen räumlichen Orientierungen aufgenommen. Dies geschieht heutzutage meist in elektronischer Form mithilfe sogenannter Image-Plates, i.e. röntgensensitiver Bildplatten. Aus den in Abhängigkeit des Raumwinkels Ω erhaltenen Intensitäten können dann zunächst die Metrik der Elementarzelle und die Gitterkonstanten berechnet werden. Schliesslich lassen sich alle gemessenen Intensitäten mit den Miller'schen Indices h, k, l

indizieren. Zur Strukturlösung werden meist direkte Methoden benutzt, welche auf statistischen Gesetzmässigkeiten zwischen den Miller'schen Indices beruhen [29]. Bei Anwesenheit von Schweratomen gilt die Pattersonmethode als vorteilhaft, welche sich die Tatsache zunutze macht, dass das Beugungsbild mathematisch der Fouriertransformation der Elektronendichte entspricht [30]. Ausführliche Erläuterungen finden sich z. B. im Buch von W. Massa [28]. Ist es gelungen ein Strukturmodell aufzustellen, so sollte dies unbedingt mit den gemessenen Daten verfeinert werden, was meist nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erfolgt. Eine Beurteilung des so gewonnenen Strukturmodells ist über die sog. R -Werte möglich, welche bei der Einkristallstrukturanalyse definiert sind als:

$$R = \frac{\sum ||F_{berechnet}| - |F_{beobachtet}||}{\sum |F_{beobachtet}|}$$

Der gewichtete R -Wert R_w berücksichtigt Fehler bei der experimentellen Bestimmung der Intensitäten über einen Wichtungsfaktor w :

$$R_w = \frac{\sum \sqrt{w} ||F_{berechnet}| - |F_{beobachtet}||}{\sum \sqrt{w} |F_{beobachtet}|}$$

Ein weiteres Qualitätsmerkmal einer Strukturverfeinerung ist der "Goodness of Fit" Parameter GOOF welcher nahe bei eins liegen sollte:

$$\text{GOOF} = \frac{\sum w(I_{beobachtet} - I_{berechnet})^2}{m - n}$$

Hierbei ist m die Anzahl der gemessenen Reflexe und n die Anzahl der Verfeinerungsparameter.

2.4 Pulverröntgendiffraktion

Die Röntgenpulverdiffraktion kann heute als *die* Standard Untersuchungsmethode zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte aus Festkörpersynthesen angesehen werden. Dabei macht man sich die Tatsache zunutze, dass in einem homogenen Pulver immer genug Kristallite in einer räumlichen Orientierung vorliegen, um die Bragg'sche Bedingung für konstruktive Interferenz zu erfüllen. Eine mit Röntgenstrahlung beleuchtete Pulverprobe emittiert daher die gebeugte Strahlung in Form eines coaxialen Kegels, dessen Öffnungswinkel 2θ beträgt. Diese Linien werden auch Debye-Scherrer Ringe genannt. Ein Röntgen-sensitiver Detektor fährt nun auf einem Halbkreis diese Ringe ab, so dass eine Auftragung als *Intensität* gegen den Winkel 2θ erfolgen kann. Abbildung 2.2 zeigt ein typisches Pulverröntgendiffraktogramm einer CeB_6 Probe, welches mit Mo-K_α Strahlung aufgenommen wurde. Die Probe wurde dazu in eine Glaskapillare von 0.6 mm Durchmesser gefüllt, wobei die Messung in Transmission erfolgte. Da jede kristalline Verbindung ein charakteristisches Beugungsdiagramm aufweist, bietet sich die Pulverdiffraktometrie zur Phasen-Identifikation bei der Präparation von Festkörpern an. Das Pulverdiffraktogramm eines Produktes kann durch Datenbankabgleich mit der *Powder Diffraction Database* (PDF) [31] oder durch Vergleich mit aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogrammen zur Identifikation und Überprüfung der Phasenreinheit herangezogen werden.

Neben dieser wohl häufigsten und einfachsten Anwendung der Röntgen Pulverdiffraktometrie lassen sich aus Pulverdiffraktogrammen auch Informationen über die Gitterparameter und Symmetrie einer Verbindung gewinnen. Seit etwa den 1980^{er} Jahren wird auch die Verfeinerung von

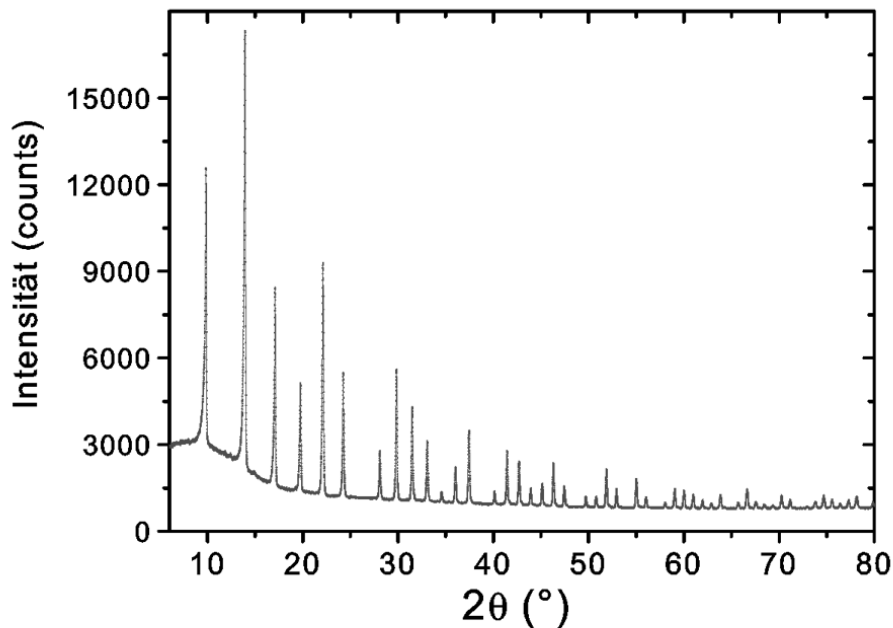


Abbildung 2.2: Pulverdiffraktogramm von CeB_6 , gemessen mit $\text{Mo-K}\alpha$ Strahlung.

strukturellen Daten aus Röntgenpulverdiffraktogrammen immer häufiger vorgenommen [32]. Dabei bedient man sich der nach ihrem Begründer benannten *Rietveld Methode*, welche im folgenden kurz erläutert werden soll.

2.4.1 Rietveld Verfeinerung

Da es nicht immer möglich ist, von einer zu untersuchenden Verbindung einen zur Einkristalldiffraktion geeigneten Einkristall für die Strukturanalyse zu erhalten, haben sich seit Mitte der 60^{er} Jahre des vergangenen Jahrhunderts einige Kristallographen Gedanken über eine Auswertung von Pulverdiffraktogrammen gemacht, welche zumindest eine Verfeinerung von strukturellen Daten möglich macht. In diesem Zusammenhang ist vor allem Hugo Rietveld zu erwähnen, dessen inzwischen nach ihm benannte Methode seit den Originalarbeiten [33, 34] einen wahren Siegeszug angetreten hat [32]. Die folgende kurze Erläuterung orientiert sich an dem Buch von R. A. Young [32], ausführlichere Literatur findet sich auch in Cusker *et al.* und bei R. Allmann [35, 36].

In digitalisierter Form besteht ein Pulverdiffraktogramm aus sehr vielen Intensitätsdaten y_i welche den einzelnen Schrittweiten i (meist in 2θ) zugeordnet sind. Bei der Rietveld Verfeinerung wird nun das gemessene Diffraktogramm mit einem simulierten Diffraktogramm nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. Der entscheidende Vorteil bei der Rietveld Verfeinerung ist, dass dabei alle y_i simultan verfeinert werden, wodurch auch Diffraktogramme

mit überlappenden Reflexen behandelt werden können. Bei der Verfeinerung wird die Grösse

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

minimiert, wobei $w_i = 1/y_i$. Die beobachtete Intensität am Punkt i ist y_i , und y_{ci} ist die berechnete Intensität am Punkt i . Die Summation läuft über alle i der Messung. Die einzelnen berechneten Intensitäten y_{ci} setzen sich aus den Beiträgen des angenommenen Strukturmodells, apparativen Geräteparametern und Beiträgen der Probenbeschaffenheit zusammen:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}$$

Die Rietveld Methode ist also kein Verfahren zum Lösen einer Kristallstruktur, sondern erlaubt die Verfeinerung eines angenommenen Strukturmodells. Die einzelnen Glieder der Summe sind:

s der Skalierungsfaktor

K steht für die Miller'schen Indices h, k, l eines Bragg Reflexes

L_K beinhaltet den Lorentz, Polarisations und Multiplizitätsfaktor

ϕ ist die Profilfunktion

P_K ein Faktor zur Berücksichtigung von Textureffekten ("preferred orientation")

A Absorptionsfaktor

F_K Strukturfaktor des K ten Bragg Reflexes

y_{bi} die Untergrundintensität am Punkt i

Für die Profilfunktion ϕ wird bei Röntgendiffraktion meist eine Überlagerung aus Gauß- und Lorentzfunktion benutzt, während Neutronenbeugungsreflexe gaußförmig sind. Der Untergrund y_{bi} kann entweder manuell eingefügt werden, oder durch ein Polynom simuliert werden. Die Halbwertsbreite H eines Bragg Reflexes ist winkelabhängig, wobei meist die Cagliotti Formel benutzt wird:

$$H^2 = u \tan^2 \theta + v \tan \theta + w$$

Die Parameter u, v, w sind geräteabhängig und können bei der Verfeinerung mitangepasst werden. Zur Überprüfung der Güte einer Rietveld Verfeinerung stehen neben des graphischen Vergleichs von gemessenem und simuliertem Diffraktogramm einige Parameter zur Verfügung, welche in Anlehnung an die Einkristallstrukturverfeinerung R-Werte genannt werden¹. Häufig wird R-Bragg = R_B verwendet, welcher definiert ist als:

$$R_B = \frac{\sum |I_K(\text{beobachtet}) - I_K(\text{berechnet})|}{\sum I_K(\text{beobachtet})}$$

Der "weighted pattern" R-Wert R_{wp} enthält den Gewichtungsfaktor w_i :

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum w_i (y_i(\text{beobachtet}) - y_i(\text{berechnet}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{beobachtet}))^2} \right)^{1/2}$$

¹Dabei ist zu beachten, dass beiden Methoden ein anderer Algorithmus zugrunde liegt, R-Werte aus Einkristalldiffraktion und Pulverdiffraktion also nicht miteinander verglichen werden können.

Ebenfalls wird fast immer der "Goodness of Fit" $S^2 = \chi^2$ angegeben:

$$S = R_{wp}/R_e$$

mit dem "expected" R-Wert R_e :

$$R_e = \left([n - p] / \sum w_i y_i^2(\text{beob}) \right)^{1/2}$$

Wobei n die Anzahl der Reflexe und p die Anzahl der verfeinerten Parameter ist. Ist kein Strukturmodell bekannt, so lassen sich die Gitterkonstanten einer Verbindung mit einem *LeBail Fit* ("profile-matching") verfeinern [37, 38]. Dabei gibt man beim ersten Verfeinerungszyklus allen möglichen Reflexpositionen den gleichen, willkürlichen Startwert und passt in weiteren Zyklen solange an die gemessenen Daten y_i an, bis eine hinreichende Übereinstimmung gefunden worden ist. Man opfert dabei also die strukturelle Information, welche in den integrierten Intensitäten der Bragg Reflexe steckt. LeBail Fits erlauben neben der genauen Bestimmung der Gitterkonstanten eine genaue Prüfung der Phasenreinheit einer Probe und die Festlegung der instrumentellen Parameter. Aus dem letztgenannten Grund sollte einer (strukturellen) Rietveld Verfeinerung immer ein möglichst guter LeBail Fit vorangehen [35]. Als Veranschaulichung der hier genannten Konzepte ist in Abbildung 2.3 eine Anpassung an das Pulverröntgendiffraktogramm von CeB_6 aus Abbildung 2.2 gezeigt.

Tieftemperaturmessungen

Tieftemperatur Röntgen-Pulverdiffraktogramme von In_2VO_5 und $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ wurden am II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln an einem Siemens D5000 Debye-Scherer Diffraktometer mit selbstgebaute ^4He Verdampferkryostat der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Braden gemessen. Genaue Angaben zum Diffraktometeraufbau und zum Kryostaten finden sich in Huhnt, Haider und Pelshenke [39, 40, 41].

Synchrotron Messungen

Neben der Verwendung von Hochspannungs-Röntgenröhren zur Generierung der benötigten Röntgenstrahlung für Diffraktionsexperimente, gibt es die Möglichkeit Synchrotron Strahlung zu benutzen. In einem Synchrotron werden geladene Elementarteilchen oder Ionen auf sehr hohe Geschwindigkeiten beschleunigt, und durch Führungsmagneten auf Kreisbahnen gehalten. Die beschleunigten Ladungen geben dabei elektromagnetische Strahlung im Röntgenbereich ab, welche für physikalische Untersuchungen, wie Röntgendiffraktion, benutzt werden kann. Ein grosser Vorteil der Synchrotronstrahlung gegenüber der Verwendung von Röntgenröhren ist die weitaus höhere Auflösung der gemessenen Diffraktogramme. Desweiteren lässt sich die Wellenlänge der verwendeten Strahlung nahezu beliebig einstellen, wodurch auch energiedisper-sive Messungen durchgeführt werden können. Dies ist etwa bei der Diffraktion unter hohen externen Drücken durch die apparativen Bedingungen häufig vorteilhaft. Der grösste Nachteil dieser Methode ist sicherlich im hohen apparativen Aufwand und in den hohen Kosten zu sehen. Ausführliche Erläuterungen zu Eigenschaften und Anwendungen von Synchrotron Strahlung finden sich z.B. in Baruchel *et al.* [42].

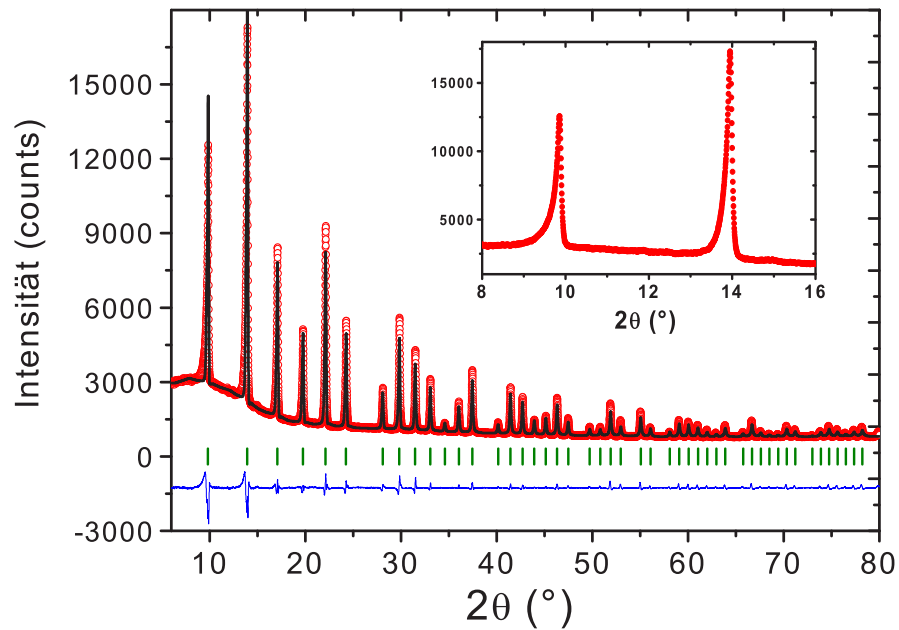


Abbildung 2.3: Pulverdiffraktogramm von CeB_6 , gemessen mit $\text{Mo-K}\alpha$ Strahlung, zusammen mit einer Verfeinerung an die Daten ("LeBail Fit"). Rote Punkte stellen die Messpunkte (y_i) dar, die schwarze Linie die verfeinerte Simulation der Daten und die blaue Linie die Differenz zwischen beiden. Die senkrechten grünen Balken geben die möglichen Reflexpositionen der Einheitszelle an. Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, $a = 4.1301(4)$ Å. Die relativ grossen Abweichungen bei den ersten beiden Peaks resultieren aus der Asymmetrie der Reflexe im vorderen Winkelbereich, welche aus dem experimentellen Aufbau des Geräts resultieren. Dies ist im Inset deutlicher zu sehen. Verfeinert wurden die Gitterkonstanten, Parameter zur Berücksichtigung der Probengeometrie ("Glaskapillare"), der Asymmetrie der Peakprofile und die u , v , w Werte. Verfeinerungsparameter: $\chi^2 = 9.94$, R-Bragg = 0.0018.

2.4.2 Neutronen Pulverdiffraktion

Diffraktionsexperimente lassen sich nicht nur mit Röntgenstrahlung durchführen. Die Verwendung von thermischen Neutronen mit einer Wellenlänge von etwa 0.5 \AA bis $\sim 3 \text{ \AA}$ wurde seit den 1950^{er} Jahren unter anderem von Shull und Brockhouse entwickelt, die dafür 1994 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden. Die Wechselwirkung der ungeladenen Neutronen mit Materie geschieht hauptsächlich mit den Atomkernen. Daraus resultieren die im Allgemeinen sehr unterschiedlichen Streufaktoren der Atome in der (elastischen) Neutronen- bzw. Röntgenbeugung. Wasserstoff ist tatsächlich ein starker Neutronenstreuer, woraus sich die wichtige Anwendung der Lokalisierung von Wasserstoffpositionen in Festkörpern ableitet. Die Neutronenbeugung wird auch dazu verwendet, zwischen Atomen mit ähnlichen Röntgenstreufaktoren zu unterscheiden, in der vorliegenden Arbeit etwa in Abschnitt 4.3.3.1. Da die verfügbaren Neutronen-Intensitäten meist sehr klein sind, benötigt man allerdings relativ grosse Proben, typischerweise im Kubikzentimeter Bereich. Aufgrund des grossen apparativen Aufwands - Betrieb eines Kernreaktors, bzw. einer Spallationsquelle- ist die Neutronenbeugung ausserdem eine sehr teure Technik.

Da Neutronen ein magnetisches Moment besitzen, wechselwirken sie nicht nur mit dem Atomkern, sondern auch mit ungepaarten Elektronen in magnetischen Materialien. Mit Hilfe der Neutronenbeugung lässt sich daher neben der Kristallstruktur einer (magnetischen) Verbindung auch die magnetische Struktur untersuchen. Der magnetische Streubeitrag äussert sich dabei je nach Art der vorliegenden magnetischen Ordnung als neu auftretende Reflexe in der geordneten Phase (antiferromagnetische Ordnung) oder als zusätzlicher Beitrag zu den nuklearen Bragg-Peaks (ferromagnetische Ordnung). Detaillierte Ausführungen zu Theorie und Anwendung der Neutronenbeugung finden sich z.B. in G.E. Bacon und G. L. Squires [43, 44].

2.5 Spektroskopische Methoden

IR und Raman Spektroskopie

Die Atome in Feststoffen schwingen mit einer Frequenz von etwa 10^{12} bis 10^{13} Hz. Die Schwingungszustände können Paare oder ganze Gruppen von Atomen betreffen, welche durch Absorption von Strahlung in diesem Frequenzbereich in höhere Energiezustände gehoben werden können. Die Intensität der Absorption (IR) bzw. Streuung (Raman) wird als Funktion der Frequenz oder der Wellenzahl cm^{-1} aufgetragen. Bei der IR-Spektroskopie wird dabei die Frequenz der eingestrahlten Primärstrahlung geändert, so dass sich die Absorptionsbanden bei Erfüllung der Auswahlregeln ergeben. Ein IR-aktiver Zustand resultiert aus der Änderung des Dipolmoments, weswegen zentrosymmetrische Schwingungszustände in der Regel nicht IR-aktiv sind. Experimentell wird unterschieden zwischen der Nah-Infrarot Spektroskopie (NIR: $12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), dem mittleren Infrarotbereich (MIR: $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) und dem fernen Infrarotbereich (FIR: $500 - 10 \text{ cm}^{-1}$).

Bei der Raman Spektroskopie wird die Probe dagegen mit monochromatischem Licht bestrahlt, welches meist mit einem Laser erzeugt wird. An der Probe entsteht nun die *Rayleigh* Streuung von der gleichen Wellenlänge wie das einfallende Licht, und die *Raman* Streuung, welche zu kleineren oder grösseren Wellenlängen hin verschoben ist. Dieser Raman-Effekt resultiert aus der Wechselwirkung des Lichts mit der Materie, wobei Energie zur Anregung von (unter anderem) Schwingungsmoden erforderlich ist. Raman Banden gehorchen anderen Auswahlregeln als IR-Banden, da sie auf der Polarisierbarkeit der untersuchten Baugruppen beruhen. Ausführliche

Erläuterungen spektroskopischer Methoden bei der Untersuchung von Festkörpern finden sich z.B. in dem Buch von K. Nakamoto [45].

UV-Vis Spektroskopie

Bei der UV/Vis Spektroskopie verwendet man elektromagnetische Strahlung im ultravioletten ($UV > 25000 \text{ cm}^{-1}$) und sichtbaren (**Visible**) bis Nah-Infrarot Spektralbereich von etwa 25000 cm^{-1} bis 12000 cm^{-1} . Dies entspricht dem Energiebereich elektronischer Übergänge in Festkörpern oder Molekülen, welche daher mit dieser Methode untersucht werden können. Dabei gibt es verschiedene Arten von Übergängen. Die wichtigsten sind:

- i) Die Anregung eines Elektrons eines diskreten Orbitals in ein energetisch höher liegendes Orbital des gleichen Atoms. Hierzu zählen $d-d$ und $f-f$ Übergänge in Übergangsmetall- und Seltenerdverbindungen. Wegen des Laporte Verbots haben solche Übergänge eine geringe Intensität.
- ii) Die Anregung eines Elektrons aus einem lokalisierten Zustand eines Atoms in einen energetisch höher liegenden Zustand eines benachbarten Atoms. Diese Übergänge werden als *charge-transfer* Übergänge bezeichnet. Da diese durch die Auswahlregeln erlaubt sind, besitzen sie meist eine hohe Intensität.
- iii) Anregung von Elektronen aus einem lokalisierten Zustand eines Atoms in das Leitungsband eines Festkörpers. Dabei handelt es sich aufgrund des itineranten Charakters der Zielzustände meist um breitbandige Übergänge.
- iv) Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband eines Halbleiters.

Zur Berechnung der relativen Energien von d -Orbitalen in Übergangsmetallkomplexen hat sich das semiempirische Angular Overlap Model (AOM) bewährt [46, 47, 48, 49]. Dabei handelt es sich um einen ligandenfeldtheoretischen Ansatz, bei welchem die einzelnen Metall-Ligand Wechselwirkungen (σ , π , δ) durch eine geeignete Wahl des Koordinatensystems von dem winkelabhängigen Teil separiert werden:

$$H_{ij}^{AOM} = \sum_{\lambda} \sum_k F_{\lambda i}(\Phi_k, \Theta_k, \Psi_k) F_{\lambda j}(\Phi_k, \Theta_k, \Psi_k) \times \underbrace{\left(\langle \phi_{M\lambda} | V_{L_k}^{eff} | \phi_{M\lambda} \rangle + \frac{\langle \phi_{M\lambda} | V_{L_k}^{eff} | \phi_{L_{k,\lambda}} \rangle \langle \phi_{L_{k,\lambda}} | V_{L_k}^{eff} | \phi_{M_{k,\lambda}} \rangle}{\epsilon_M - \epsilon_{L_k}} \right)}_{=e_{\lambda}}$$

Im Gegensatz zur klassischen Ligandenfeldtheorie sind die AOM-Matrixelemente H_{ij}^{AOM} für jeden Liganden k und für jeden Bindungstyp λ additiv zerlegt in einen Winkelfaktor $F(\Phi, \Theta, \Psi)$ und ein Standard-Matrixelement e_{λ} , das von der Orientierung des Liganden unabhängig ist, aber noch vom Metall-Ligand-Abstand abhängt. Die Wechselwirkungsenergien werden mit e_{σ} , e_{π} und e_{δ} abgekürzt, für ihre Stärke gilt $e_{\sigma} > e_{\pi} > e_{\delta}$. Wegen ihrer Additivität und ihrer Unabhängigkeit von der Winkelgeometrie sind die AOM-Parameter übertragbar, solange der Metall-Ligand-Abstand sich nicht zu stark ändert. Die Abhängigkeit der Wechselwirkung e_{σ} vom interatomaren Abstand wird meist nach $e_{\sigma} \sim r^{-5}$ modelliert, wie aus UV/Vis Hochdruckexperimenten und theoretischen Arbeiten begründet wird [50, 51].

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten AOM Rechnungen wurden mit dem Programm Paket CAMMAG vorgenommen [52], welches neben der Berechnung der relativen orbitalen Energien auch eine Berechnung von g-Faktoren und magnetischer Suszeptibilität erlaubt.

2.6 Materialien und Geräte

Die Auswertung und Handhabung aller Pulver- und Einkristall Diffraktionsdaten der vorliegenden Arbeit wurde mit verschiedenen Computer Programmen durchgeführt, welche entweder im Besitz des Instituts für Anorganische Chemie der Universität zu Köln sind, oder frei im Internet erhältlich sind. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die verwendete Software und die jeweilige Anwendung. Die zur Darstellung der in dieser Arbeit besprochenen Verbindungen benutzten Edukte sind in Tabelle 2.2 zusammen mit Angaben zu Hersteller und -soweit möglich- Reinheit aufgeführt. Die bei den Untersuchungen benutzten Geräte finden sich in Tabelle 2.3. Messungen von auswärtigen Arbeitsgruppen werden im Text gesondert erwähnt.

Tabelle 2.1: Liste der verwendeten Computer Software

Fullprof2000 [53]	Rietveld Verfeinerung
WinxPow [54]	Bearbeitung von Röntgen Pulverdiffraktogrammen
Diamond2.1 [55]	Graphische Darstellung von Kristallstrukturen
SHELXS-97 [56]	Kristallstrukturbestimmung
SHELXL-93/97 [57]	Verfeinerung von Einkristallstrukturdaten
X-Step [58]	Numerische Absorptionskorrektur
X-RED [59]	Raumgruppenbestimmung
ICSD [60]	Strukturdatenbank anorganischer Verbindungen

Tabelle 2.2: Liste der in dieser Arbeit benutzen Chemikalien.

<u>Substanz</u>	<u>Bezugsquelle</u>
In ₂ O ₃ 99.99%	ChemPur Feinchemikalien GmbH
CuO 99.99%	ChemPur Feinchemikalien GmbH
TiO ₂ 99 %	Kronos Titan GmbH
Ti ₂ O ₃ 99.8 %	ChemPur Feinchemikalien GmbH
TiCl ₃ 99 %	Alfa Aesar
Titan Metall	Aldrich Chemicals
Ga ₂ O ₃ 99%	Aldrich Chemicals
ScCl ₃	dargestellt aus Sc ₂ O ₃ , NH ₄ Cl und HCl nach Meyer [61]
Sc ₂ O ₃ 99.99 %	Chempur Feinchemikalien GmbH
Sc ₂ (CO ₃) ₃ 99%	Alfa Aesar
Scandium Metall	Aldrich Chemicals
V ₂ O ₃ 99.9%	Chempur Feinchemikalien GmbH
V ₂ O ₅	Merck KG
VO ₂ 99.9%	ChemPur Feinchemikalien GmbH
VCl ₃ 99.9 %	Aldrich Chemicals
ZnO 99.9 %	Aldrich Chemicals
Kieselglasrohr	VWR International GmbH
∅ = 19 mm / 11 mm	

Tabelle 2.3: Liste der benutzten Geräte.

<u>Gerät</u>	<u>Modell und Hersteller</u>
Argon Handschuhkasten	MB 200B; Fa. Braun, Garching, D
Pulverdiffraktometer	STADI P (Cu-K _α); Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, D Huber G670 (Mo-K _α); Fa. Huber, Rimsting, D 3T.2 (Neutronen); LLB, Saclay G4.1 (Neutronen); LLB, Saclay
Einkristalldiffraktometer	IPDS I; Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, D IPDS II; Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, D
IR/Raman Spektrometer	IFS 66v/S; Fa. Bruker, Rheinstetten, D FRA 106/S; Fa. Bruker, Rheinstetten, D
SQUID Magnetometer ⁱ	Cryogenic, London, UK
PPMS VSM ⁱ	Quantum Design, San Diego, USA

ⁱ Magnetisierungsmessungen von N. Hollmann und O. Heyer,
II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln

3 Spezieller Teil I: Übergangsmetall-Oxidhalogenide

3.1 Einführung und Motivation

Übergangsmetall-Oxidhalogenide der Zusammensetzung MOX , mit $M = 3d$ -Übergangsmetall und $X = Cl, Br$ sind schon seit langer Zeit bekannt. Sie besitzen bei Raumtemperatur alle die nach ihrem zuerst strukturell charakterisierten Mitglied benannte $FeOCl$ Struktur, welche schon 1934 von Goldsztaub aufgeklärt werden konnte [62]. Die Kristallstrukturen von $TiOCl$, $VOCl$ und $CrOCl$ wurden durch Röntgen Einkristall- oder Pulverdiffraktion in den Jahren 1958, 1969 und 1962 bestimmt [63, 64, 65]. Vom strukturellen Gesichtspunkt her scheinen diese Verbindungen also wenig interessant, trotzdem erschien in den letzten Jahren eine Vielzahl an Publikationen die sich hauptsächlich mit $TiOCl$ beschäftigen [66, 24]. Der Grund für dieses erneute Interesse liegt in der 2002 von Seidel und Mitarbeitern gemachten Beobachtung eines sog. *Spin-Peierls* Übergangs bei tiefen Temperaturen¹. Trotz zahlreicher Bemühungen vieler Forschergruppen weltweit stellt $TiOCl$ erst die zweite bekannte *anorganische* Verbindung neben $CuGeO_3$ dar, bei welcher ein solcher Übergang beobachtet wird.²

Abgesehen von dieser ungewöhnlichen Entdeckung, welche seit 2003 bis zum Schreiben dieser Dissertation in zahlreichen Veröffentlichungen resultierte, haben die physikalischen Eigenschaften der Oxidhalogenide $TiOCl$, $VOCl$, $CrOCl$ und $FeOCl$ viele Festkörperchemiker- und Physiker seit mittlerweile über 40 Jahren immer wieder überrascht. Zunächst einmal sollten alle Verbindungen vom Blickpunkt einer einfachen Bändertheorie metallische Leiter sein, tatsächlich handelt es sich aber um Isolatoren mit Bandlücken von einigen eV [69]. Man weiss heute, dass die Oxidhalogenide in die Klasse stark korrelierter Elektronen-Systeme einzuordnen sind, es sich also um sog. Mott-Hubbard Isolatoren handelt, zu deren Beschreibung sehr aufwändige theoretische Verfahren eingesetzt werden müssen. Dies ist für $TiOCl$ erst vor kurzem erfolgt, unter anderem auch von einer Kölner Arbeitsgruppe [70], wobei die Resultate zur Zeit noch intensiv in der Literatur diskutiert werden [71, 72, 73, 74, 75].

Auch die magnetischen Eigenschaften der Oxidhalogenide werden nun schon seit einiger Zeit in der Literatur diskutiert. Wie $TiOCl$ gehen auch die Verbindungen $VOCl$, $CrOCl$ und $FeOCl$ bei tiefen Temperaturen in eine antiferromagnetisch geordnete Phase über, eine detaillierte Kenntnis der magnetischen Ordnung steht jedoch trotz einiger Neutronenbeugungsuntersuchungen noch aus [76, 77, 78, 79, 80].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die neueren Erkenntnisse über $TiOCl$ Anlass zu weiteren Untersuchungen der Oxidhalogenide $MOCl$ in mehreren Arbeitsgruppen des SFB 608 an der Universität zu Köln gaben. In der vorliegenden Arbeit wurden dazu geeignete Proben in einkristalliner und pulverförmiger Form hergestellt und kristallographisch charakterisiert. Ein weiterer Schwerpunkt lag in der Konzeption und Interpretation weiterführender Experimente in

¹Eine etwas ausführlichere Erläuterung dieses Phänomens findet sich in Kapitel 3.3.

²Einige Zeit glaubte man, dass auch NaV_2O_5 einen Spin-Peierls Übergang zeigt, neuere Untersuchungen widersprechen dieser Interpretation allerdings [67, 68].

Zusammenarbeit mit dem II. Physikalischen Institut und dem Institut für Theoretische Physik der Universität zu Köln, wovon im folgenden berichtet wird. Zunächst soll aber die grundlegende Struktur aller Oxidhalogenide MOCl, M = Sc, Ti, V, Cr, Fe am bisher in der Literatur nicht besprochenen Beispiel ScOCl erläutert werden.

3.2 ScOCl als Beispiel für den FeOCl-Strukturtyp

In der Literatur sind bisher nur röntgenographische Daten von Pulveraufnahmen des ScOCl bekannt [81, 82]. Brixner *et al.* erkannten anhand dieser Untersuchungen schon 1981, dass ScOCl, wie alle 3d-Übergangsmetall Oxidhalogenide vom Typ MOX (X = Cl, Br), im FeOCl Strukturtyp kristallisiert. Da es in der vorliegenden Arbeit gelang mittels Chemischen-Transports Einkristalle von ScOCl darzustellen, bot sich eine Einkristallstrukturuntersuchung an.

3.2.1 Synthese von ScOCl

Zur Synthese von ScOCl wurden verschiedene Methoden ausprobiert. Dabei hat sich gezeigt, dass zur Darstellung von phasenreinen Pulverproben der direkte nasschemische Weg am geeignetsten ist, zur Darstellung von Einkristallen eignet sich der chemische Transport am besten.

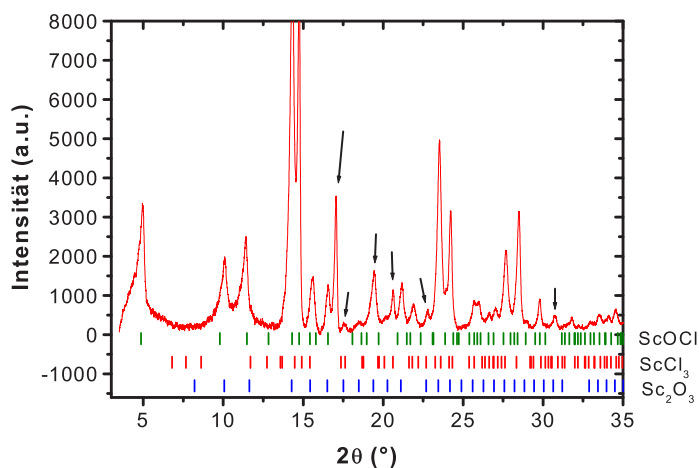
3.2.1.1 Ammonium Halogenid Route

Die "Ammonium Halogenid Route" wurde in den achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts von G. Meyer zur phasenreinen Darstellung der Seltene-Erd Trihalogenide entwickelt [83]. Ändert man das Verhältnis der Edukte, so lässt sich die Methode und auch erfolgreich zur Darstellung der Yttrium- Oxidhalogenide YOCl, YOBr und YOI anwenden [84]. Dabei sollte das Verhältnis von Ammoniumhalogenid zu Seltenerd-Oxid kleiner als 12:1 gewählt werden, um eine Reaktion nach dem (verkürzten) Schema:

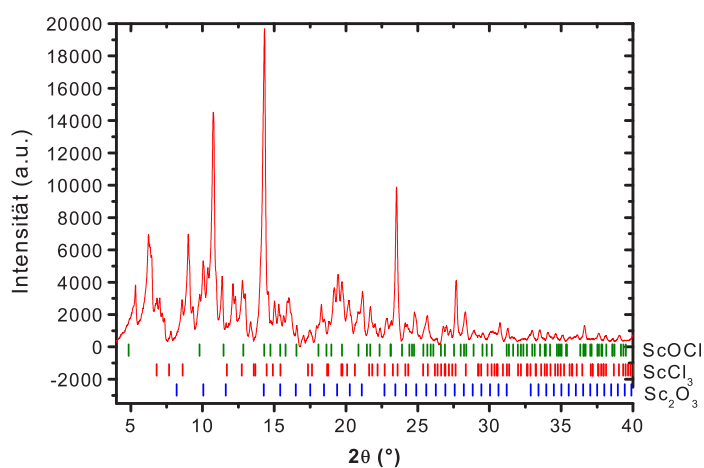


zu gewährleisten (SE = Seltene Erde). Vorteile dieser Methode gegenüber anderen sind die geringere Synthesetemperatur und die kurzen Reaktionszeiten. Es schien also sinnvoll, diese Methode auch zur Synthese von ScOCl einzusetzen.

Dazu wurden Scandium Metall-Späne bzw. Sc_2O_3 mit NH_4Cl (~0,1 g : ~0,3 g) in Duran-Glas Ampullen gefüllt. Diese wurden an einem Ende zu dünnen, offenen Kapillaren ausgezogen, um ein Entweichen des Wassers und Ammoniaks zu ermöglichen. Die Ampullen wurden dann bei 390 °C bzw. 360 °C für drei bzw. einen Tag in einen LOSA-Rohröfen platziert. Da das Gemenge aus Scandium-Metall und NH_4Cl nach drei Tagen noch keine Umsetzung aufwies, wurde dieses für zwei weitere Tage bei 400 °C geheizt. Nach dieser Zeit war auch hier eine Umsetzung mit dem blossen Auge zu beobachten. Abbildungen 3.1 und 3.2 zeigen die Pulver-Röntgendiffraktogramme dieser beiden Ansätze. Die Bildung der erwünschten ScOCl Phase ist deutlich zu erkennen. Daneben bildete sich jedoch bei beiden Ansätzen relativ viel (in diesem Fall) unerwünschtes ScCl_3 als Nebenprodukt, ausserdem enthalten beide Proben Sc_2O_3 als Verunreinigung.

**Abbildung 3.1:**

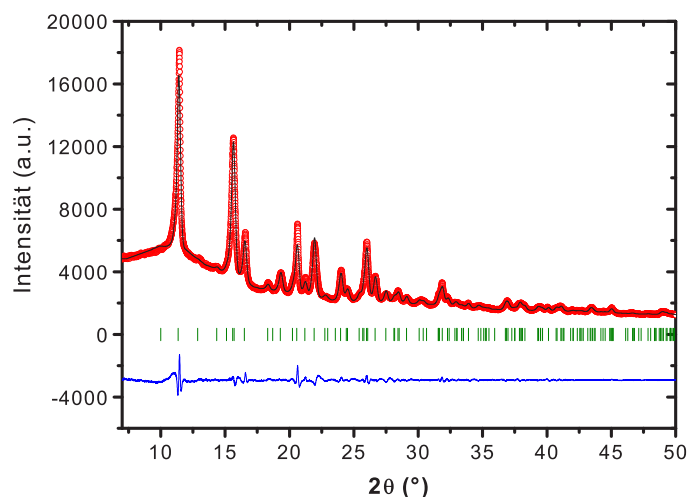
Röntgen- Pulverdiffraktogramm eines Ansatzes zur Darstellung von ScOCl aus Scandium-Metall und NH_4Cl , gemessen mit Mo- K_α -Strahlung. Neben der gewünschten Phase ScOCl hat sich ScCl_3 und Sc_2O_3 gebildet. Die Pfeile bezeichnen Peaks die nicht zum Diffraktogramm der Hauptphase ScOCl gehören, die senkrechten grünen, roten und blauen Balken kennzeichnen die zu erwartenden Peaklagen der jeweiligen Verbindungen.

**Abbildung 3.2:**

Röntgen- Pulverdiffraktogramm eines Ansatzes zur Darstellung von ScOCl aus Sc_2O_3 und NH_4Cl , gemessen mit Mo- K_α -Strahlung. Neben der gewünschten Phase ScOCl hat sich hauptsächlich ScCl_3 gebildet, auch das Edukt Sc_2O_3 ist noch gut zu erkennen. Die senkrechten grünen, roten und blauen Balken kennzeichnen die zu erwartenden Peaklagen der jeweiligen Verbindungen.

Abbildung 3.3:

Pulverröntgendiffraktogramm eines Ansatzes zur Darstellung von ScOCl (Scandium Metall in HCl), gemessen mit Mo- K_α Strahlung. Die roten Punkte stellen die Messkurve dar, die schwarze Line einen LeBail Fit (profile matching), die untere blaue Line die Differenz zwischen beiden, und die grünen Balken markieren die möglichen Bragg Reflexe. Verfeinerungsparameter: Bragg R-factor = 0.092, Rf-factor = 0.143, $\chi^2 = 4.279$.

**3.2.1.2 Nass-chemische Verfahren**

Zur Darstellung von Pulverproben hat sich eine einfache, nass- chemische Methode bewährt. Dazu wird Scandium Metall bzw. $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3$ in 37 %iger Salzsäure aufgelöst und dann für etwa fünf Stunden auf einer Heizplatte eingeeengt. Die resultierende gelartige Masse wird danach in einer Trockenpistole bei 400 °C unter Vakuum über Nacht getrocknet. Hierbei sublimiert evtl. vorhandenes ScCl_3 ab, so dass röntgenographisch phasenreines, feinpulvriges ScOCl übrig bleibt, wie am Pulverdiffraktogramm, Abb. 3.3, zu erkennen ist. Zu beachten ist hierbei, den Ansatz nach der Sublimation nicht mehr der Raumluft auszusetzen, da ScOCl stark hygroskopisch ist.

3.2.1.3 Chemischer Transport

Die Darstellung von Oxidhalogeniden des Typs MOCl mittels Chemischen Transports ist in der Literatur hinreichend beschrieben und kann als Standardmethode bezeichnet werden [63, 78, 79]. ScOCl wurde in der Literatur bisher nur in Form von Pulvern aus dem Oxid und Chlorid dargestellt [81, 82], trotzdem erschien es sinnvoll die Methode des Chemischen Transports auch hier anzuwenden.

Dazu wurde ein in einer Achat Reibschale intensiv homogenisiertes Gemenge von ScCl_3 und Sc_2O_3 im entsprechenden molaren Verhältnis (insgesamt etwa 0,3 g) in einem Handschuhkasten unter Argon-Atmosphäre in Kieselglasampullen von 1,9 cm Durchmesser und etwa 18 cm Länge eingewogen und dann unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampullen wurden nun waagrecht in einen Röhrenofen gelegt, so dass das eine Ende etwa zwei Zentimeter aus dem Ofen herausragte, um ein entsprechendes Temperaturgefälle zu erreichen. Der Ofen wurde auf 1000 °C geheizt und für fünf Tage bei dieser Temperatur gehalten. Das Abkühlen erfolgte einfach durch Abschalten des Ofens, da das Fahren eines Heizprogramms sich nicht als

hilfreich beim Kristallwachstum erwiesen hat. Das Öffnen der Ansätze geschah stets unter Argon-Atmosphäre, da sich ScOCl als sehr hygroskopisch erwiesen hat. Plättchenförmige Kristalle von etwa $0,6 \times 0,3 \times 0,1$ mm Grösse konnten so mechanisch unter dem Mikroskop für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählt werden.

3.2.2 Einkristall Strukturuntersuchung

Zur Durchführung einer Einkristallstrukturanalyse wurde ein mittels Chemischen Transports dargestellter Einkristall von etwa $0.4 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm} \times 0.05 \text{ mm}$ Grösse ausgewählt und auf ein Markröhrchen von 0.2 mm Innendurchmesser mit röntgenamorphem Nagellack aufgeklebt. Diese Methode hat sich bei den sehr dünnen Kristallen als vorteilhaft gegenüber dem sonst üblichen "Einfüllen" in das Markröhrchen erwiesen, da die Kristalle sehr leicht an der Innenseite der Kapillaren adhäsieren und dann bei der Messung doch immer wieder verrutschen. Aufgrund des hygroskopischen Charakters von ScOCl ist hierbei unter Luftausschluss zu arbeiten. Einzelheiten der Messung und Strukturlösung,- und Verfeinerung können der Tabelle 3.1 entnommen werden.

3.2.2.1 Strukturbeschreibung

Wie alle anderen 3d-Übergangsmetall-Oxidhalogenide kristallisiert auch ScOCl orthorhombisch in der Raumgruppe *Pmmn* (Nr. 59), wobei zu beachten ist, dass in der Literatur keine Konsistenz bei der Wahl der Aufstellung herrscht. In der vorliegenden Arbeit wird einheitlich *PmmnS* gewählt. Eine Ansicht der Struktur aus zwei unterschiedlichen Blickrichtungen ist in Abb. 3.4 gegeben. Darin lässt sich die Doppelschichtstruktur der Übergangsmetalloxidhalogenide besonders gut erkennen. Doppelsebenen von entlang der *a*- und *b*-Achse verknüpften $[\text{ScO}_4\text{Cl}_2]$ Polyedern sind dabei so entlang der *c*-Achse gestapelt, dass sich die Chlor Atome gegenüber liegen. Diese sind nur durch schwache Van-der-Waals Wechselwirkungen miteinander verknüpft, wodurch auch die charakteristische Morphologie der Oxidhalogenid Kristalle als dünne Plättchen resultiert. Der Chlor-Chlor Abstand zwischen den Ebenen beträgt $3.751(1) \text{ \AA}$. Die Sc Plätze der beiden Ebenen einer Doppelsebene sind dabei in *a*- und *b*-Richtung um $a/2$ bzw. $b/2$ gegeneinander verschoben, wobei die Scandium Atome aus zwei benachbarten Ebenen mit $3.237(1) \text{ \AA}$ den kürzesten Sc-Sc Abstand in der Verbindung bilden. Innerhalb der Ebenen sind die $[\text{ScO}_4\text{Cl}_2]$ Polyeder entlang der *b*-Achse kantenverknüpft über jeweils ein Chlor und ein Sauerstoff Atom, wie in Abb. 3.4 links gut zu erkennen ist. Entlang der *a*-Achse ergibt sich eine Eckenverknüpfung über Sauerstoff, siehe rechte Seite von Abb. 3.4, so dass sich insgesamt eine Doppelschicht aus $[\text{ScO}_4\text{Cl}_2]$ Polyedern ergibt. Entlang der *b*-Achse beträgt der Sc-Sc Abstand $3.467(1) \text{ \AA}$, entlang *a* sogar $3.960(1) \text{ \AA}$. Der $\angle (\text{Cl-Sc-Cl})$ Winkel entlang der *b*-Achse liegt mit 87.8° nahe am rechten Winkel, der $\angle (\text{O}^{\text{eq}}\text{-Sc-O}^{\text{eq}})$ Winkel in dieser Richtung beträgt 108° . Bei der Eckenverknüpfung über Sauerstoff entlang *a* beträgt der Winkel $\angle (\text{O}^{\text{ax}}\text{-Sc-O}^{\text{ax}})$ 144.90° . Die für die Struktur wichtigen Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.4 noch einmal zusammengefasst, kristallographische Daten der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 3.1 aufgelistet und die Lageparameter und Temperaturfaktoren finden sich in Tabelle 3.2 und 3.3.

Die lokalen Winkel und interatomare Abstände innerhalb eines $[\text{ScO}_4\text{Cl}_2]$ Polyeders sind in Abb. 3.5 dargestellt. Hier ist vor allem auf der rechten Seite die Koordinationssphäre des Scandiums als "verzerrtes Oktaeder" gut zu erkennen. Die interatomaren Scandium-Sauerstoff Abstände sind mit $2.077(1) \text{ \AA}$ (Sc-O^{ax}) und $2.142(2) \text{ \AA}$ (Sc-O^{eq}) mit denen aus bekannten

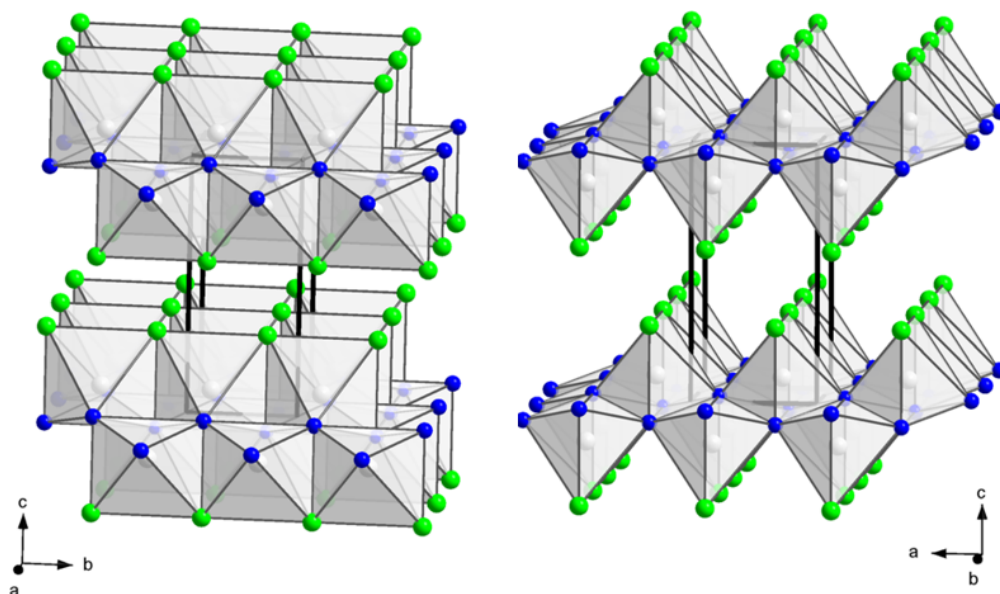


Abbildung 3.4: Zwei Ansichten der Kristallstruktur von ScOCl , welche die Doppelschichten entlang der kristallographischen c -Achse deutlich machen. Die fette schwarze Linie stellt die Elementarzelle dar. Chlor Atome sind durch grüne Kugeln dargestellt, blaue Kugeln bezeichnen Sauerstoff Atome.

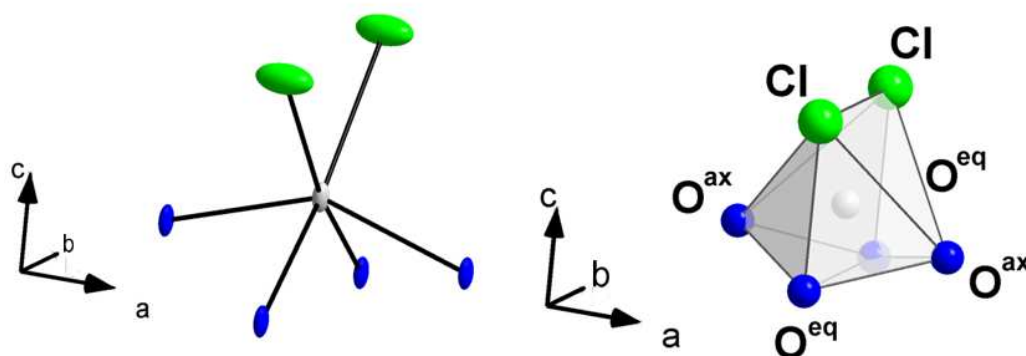


Abbildung 3.5: Links: $[\text{ScO}_4\text{Cl}_2]$ Koordinationspolyeder in ScOCl mit Auslenkungselipsoiden (75 % Wahrscheinlichkeit). Rechts: Ansicht eines $[\text{ScO}_4\text{Cl}_2]$ Polyeders, wobei die starke Verzerrung des Oktaeders deutlich wird. Die Bezeichnung der (symmetrieäquivalenten) Sauerstoffatome als O^{eq} und O^{ax} wird in dieser Arbeit durchgehend für alle Oxidhalogenide benutzt.

Verbindungen wie etwa Sc_2O_3 vergleichbar [85]. Sie liegen nahe an der Summe der Ionenradien von 2.145 Å [86]. Der Scandium-Chlor Abstand liegt mit 2.500(1) Å etwas unter der Summe der Ionenradien von 2.555 Å, wie dies z.B. mit 2.515 Å auch im ScCl_3 der Fall ist [87]. Dieser Effekt ist typisch für Schichtverbindung und resultiert aus der grossen "Deformierbarkeit" der Elektronenhülle eines "weichen" Liganden wie Cl^- .

Tabelle 3.1: Kristallographische Daten für ScOCl.

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmmn$
Gitterkonstanten	$a = 3.9598(9) \text{ \AA}$ $b = 3.4665(9) \text{ \AA}$ $c = 8.161(2) \text{ \AA}$
Formeleinheiten/Elementarzelle	2
F(000)	92
linearer Absorptionskoeffizient	4.054 mm^{-1}
Kristallform,- Farbe	Plättchen / farblos
Diffraktometer	IPDS I (Fa. Stoe & Cie)
Messbereich	$\theta_{\max} = 27.86^\circ$ $h = -4 \rightarrow 4$ $k = -4 \rightarrow 4$ $l = 10 \rightarrow 10$
gemessene Reflexe	840
symmetrieunabhängige Reflexe	177
Programme	SHELXS-97 [56], SHELXL-97 [57]
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape [58], X-Red [59]
Lösungsverfahren	direkte Methoden
Parameterverfeinerung	full-matrix least squares
Anzahl freier Parameter	13
R(int)	0.0473
R1	0.0245 für 168 $F_0 > 4\sigma(F_0)$ 0.0259 für alle Daten
wR2	0.0730
GOOF	1.232
Restelektronendichte	$\Delta\rho_{\max} = 0.490 \text{ e/\AA}^3$ $\Delta\rho_{\min} = -0.487 \text{ e/\AA}^3$

Tabelle 3.2: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eff} in \AA^2 von ScOCl aus Einkristallstrukturanalyse.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eff}
Sc	2b	1/4	1/4	0.11555(9)	0.0052(3)
O	2a	1/4	3/4	0.9612(3)	0.0057(6)
Cl	2a	1/4	3/4	0.33621(13)	0.0174(4)

Tabelle 3.3: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} in \AA^2 von ScOCl.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sc	0.0026(4)	0.0042(4)	0.0087(5)	0.000	0.000	0.000
O	0.0018(13)	0.0051(13)	0.0101(13)	0.000	0.000	0.000
Cl	0.0346(7)	0.0085(6)	0.0090(6)	0.000	0.000	0.000

Tabelle 3.4: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel von ScOCl bei Raumtemperatur in Grad und \AA aus Einkristallstrukturanalyse.

Sc-O ^{eq}	2.1428(19)
Sc-Cl	2.4994(10)
Sc-O ^{ax}	2.0765(9)
Sc-Sc ⁱ	3.4665(10)
Sc-Sc ⁱⁱ	3.960(1)
Sc-Sc ⁱⁱⁱ	3.2375(10)
\angle Cl-Sc-Cl	87.81(4)
\angle O ^{eq} -Sc-O ^{eq}	107.97(14)
\angle O ^{ax} -Sc-O ^{ax}	144.90(14)
\angle O ^{eq} -Sc-O ^{ax}	79.79(6)

ⁱ entlang der b-Achseⁱⁱ entlang der a-Achseⁱⁱⁱ zwischen benachbarten Ebenen

3.3 TiOCl - eine $S = 1/2$ Kette

Im Gegensatz zu der farblosen d^0 Verbindung ScOCl zeigt das isostrukturelle TiOCl eine tiefrote bis violette Färbung, welche durch das d^1 Elektron des Ti^{3+} Ions hervorgerufen wird. Die sechsfache Koordination des Titans ($[TiO_4Cl_2]$) bewirkt eine Aufspaltung der d-Niveaus in das energetisch tieferliegende, dreifach entartete t_{2g} Set und das höher liegende, zweifach entartete e_g Set. Die unterschiedlich geladenen Liganden Cl^- und O^{2-} und die oft als "verzerrt oktaedrisch" bezeichnete Koordinationssphäre des Ti^{3+} bewirken nun eine weitere Aufspaltung der t_{2g} Niveaus in drei energetisch separierte Niveaus und der e_g Niveaus in zwei separierte Niveaus, so dass das xy Orbital den Grundzustand darstellt³ [24, 70, 71, 74]. Das zur Zeit rege Interesse an TiOCl vor allem in der Festkörperphysiker Community geht auf einen Artikel von Seidel *et al.* aus dem Jahre 2003 zurück [66]. Darin wird eine Messung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$, wie sie schon 1993 von Beynon *et al.* durchgeführt wurde [88], neu interpretiert und die elektronische Struktur anhand von LDA und LDA + U Rechnungen untersucht. Trotz der quasi zweidimensionalen kristallographischen Struktur von TiOCl schliessen Seidel *et al.* auf eine eindimensionale magnetische Struktur innerhalb der $[TiO_4Cl_2]$ Schichten. Bei einer Temperatur von $T_{c1} = 67$ K erfolgt ein Übergang in eine dimerisierte, unmagnetische, sog. *Spin-Peierls* verzerrte Struktur.⁴

Die Messung von Seidel *et al.* ist in Abb. 3.6 zu sehen. Im Hochtemperaturbereich bis etwa 100 K lassen sich die Daten sehr gut durch eine $S = 1/2$ Heisenberg Kette mit einer ungewöhnlich grossen Kopplungskonstante von $J \approx 660$ K beschreiben. Ungewöhnlich ist auch das Auftreten des zweiten Übergangs bei $T_{c2} \approx 94$ K, welcher nicht zu einem gewöhnlichen Spin-Peierls Szenario passt. Des weiteren hat sich herausgestellt, dass der Übergang bei 67 K in die Spin-Peierls Phase von erster Ordnung ist, wie Anhand von Messungen der spezifischen Wärme gezeigt werden konnte [90]. Auch dies ist im Rahmen der Theorie des Spin-Peierls Übergangs nicht vorgesehen, hiernach sollte der Übergang von zweiter Art sein [23, 91]. Die Abfolge dieser Symmetrieübergänge konnte später durch Tieftemperatur Raman Messungen am *Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen* erklärt werden, wozu auch im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Einkristalle verwendet wurden [92]. Neueste Röntgendiffraktions-Untersuchungen mit Synchrotron Strahlung bestätigen diese Analyse [93].

Am II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln durchgeführte Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) Messungen legen den Schluss nahe, dass überhalb der Übergangstemperatur $T_{c1} = 67$ K bis weit oberhalb von $T_{c2} = 94$ K starke Spin- und Orbitale Fluktuationen eine wichtige Rolle für das Auftreten der ungewöhnlichen Eigenschaften von TiOCl spielen [24]. Dies wird durch NMR Messungen von Imai *et al.* [94] und durch theoretische Arbeiten von Saha-Dasgupta *et al.* [72] untermauert. Auch die Bildung einer eindimensionalen magnetischen Struktur entlang der kristallographischen b-Achse in TiOCl erscheint im Lichte unterschiedlicher theoreti-

³In der Literatur zu TiOCl herrscht leider eine gewisse Uneinigkeit bei der Wahl der Koordinaten, so dass bei einigen Autoren das y^2-z^2 Orbital als Grundzustand angegeben wird. Gemeint ist aber in beiden Fällen die gleiche räumliche Orientierung des Orbitals.

⁴Ein wichtiger Unterschied zu einer gewöhnlichen Peierls Verzerrung, welche sich ebenfalls in einer Dimerisierung zeigt ist, dass bei der *Spin-Peierls* Verzerrung der nicht-dimerisierte Ausgangszustand magnetisch ist. Die Spin-Peierls Verzerrung resultiert aus der *magnetischen* Wechselwirkung der Ionen, während die Peierls Verzerrung, z.B. der Wasserstoff Kette, aus rein bandtheoretischen Überlegungen folgt. Ein Spin-Peierls Übergang ist ein Übergang von einer elektrisch isolierenden, magnetischen Phase in eine ebenso elektrisch isolierende *unmagnetische* Phase, während ein Peierls Übergang ein Übergang von einer unmagnetischen, elektrisch leitenden Phase in eine ebenso unmagnetische, elektrisch isolierende Phase darstellt.

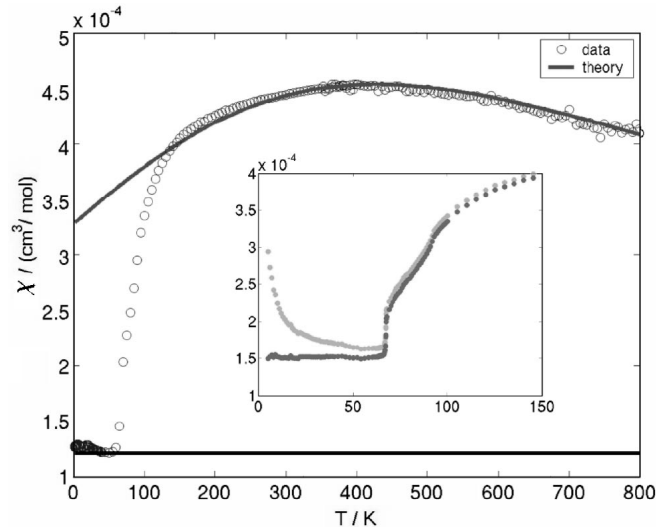


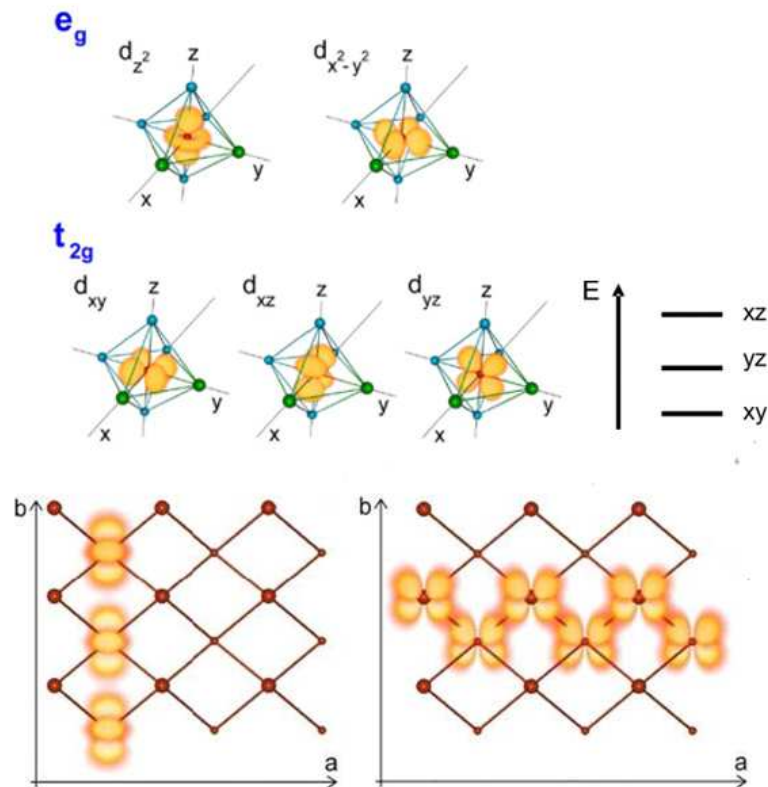
Abbildung 3.6: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ von TiOCl, aus Seidel *et al.* [66]. Im Inset sind die beiden Übergänge bei $T_{c1} \approx 94$ K und $T_{c2} \approx 67$ K gut zu sehen. Die schwarze durchgezogene Linie stellt einen Fit an eine $S = 1/2$ Heisenberg Kette dar, aus welchem eine Kopplungskonstante von $J \approx 660$ K resultiert.

scher Ergebnisse plausibel [66, 70, 72, 73]. Die orbitale Besetzung ist in Abb. 3.7 nach Seidel *et al.* skizziert. Danach bilden die im xy Orbital lokalisierten d^1 Elektronen des Grundzustands eine Kette entlang b und können *direkt* überlappen. Entlang der a -Achse ist die Ausbildung einer Zick-Zack Kette über beide Ebenen einer Doppellebene denkbar, allerdings liegen die dazu erforderlichen xz bzw. yz Orbitale etwa 0.3 eV^5 über dem xy Grundzustand [95].

Die Dimerisierung der Ti-Ti Kette innerhalb der Spin-Peierls Phase unterhalb $T_{c1} = 67$ K konnte von Shaz *et al.* mittels Einkristall Diffraktion nachgewiesen werden [96]. Dabei erfolgt eine Symmetrierniedrigung von orthorhombisch $Pmmn$ nach monoklin $P2_1/m$. In der "Zwischenphase" bei $67 \text{ K} < T < 94 \text{ K}$ liegt eine inkommensurable Phase vor, welche kristallographisch nur durch eine vierdimensionale Raumgruppe beschrieben werden kann [97, 98]. Das Auftreten dieser inkommensurablen Phase lässt sich durch ein kompliziertes Wechselspiel der Zwischenketten-Wechselwirkungen erklären, was durch optische Messungen am II. Physikalischen Institut der Uni Köln von Rückamp *et al.* [25] gezeigt werden konnte. Diese Interpretation ist inzwischen von van Smaalen *et al.* [99] und von Krimmel *et al.* [98] bestätigt worden.

Eine weitere grosse Überraschung wurde von Christine Kuntscher Anfang Februar 2006 im Kolloquium des SFB 608 vorgestellt: Unter hohem Druck durchgeführte IR und UV-Vis Spektroskopie Messungen an TiOCl deuten auf das Auftreten eines Isolator-zu-Metall Übergangs bei $\approx 12 \text{ GPa}$ hin [100]. Da es sich hierbei allerdings um einen eher indirekten Nachweis eines Metal-Isolator Übergangs handelt und die Interpretation der Daten von Kuntscher *et al.* durchaus diskussionswürdig erscheint, bestand ein grosses Interesse an weiteren Hochdruck Experimenten an TiOCl. Martin Forthaus aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Mohsen M. Abd-Elmeguid aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Köln gelangen sehr aufschlussreiche Messungen an Proben, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit präpariert und charakterisiert worden sind. Einzelheiten hierzu finden sich in den folgenden Kapiteln.

⁵Nach Craco *et al.* beträgt dieses $\Delta_{t_{2g}}$ gap nur 0.12 eV [70]

**Abbildung 3.7:**

Oben: Aufspaltung der d Orbitale in TiOCl . Legt man das Koordinatensystem (x,y,z) wie in der Abbildung gezeigt fest, dann bildet das xy Orbital den Grundzustand. Das yz Orbital liegt nach ESR Messungen etwa 0.3 eV über dem xy Niveau [24], der Abstand zum xz Niveau ergibt sich aus spektroskopischen Messungen zu etwa 0.65 eV [25]. Die Entartung der energetisch höher liegenden yz und xz Orbitale ist aufgrund der Verzerrung des Ti^{3+} Koordinationspolyeders ebenfalls aufgehoben. Blaue Kugeln bezeichnen Sauerstoff Atome, Chlor Atome sind grün gezeichnet.

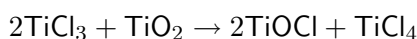
Unten: Veranschaulichung der orbitalen Anordnung in TiOCl in Relation zu den kristallographischen Achsen (a,b,c) aus LDA+U Rechnungen [66]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Chlor und Sauerstoff Atome weggelassen. Die kleinen und grossen Kugeln stellen die Ti^{3+} Ionen in den zwei Schichten einer Doppellebene von $[\text{TiO}_4\text{Cl}_2]$ Polyedern dar. Im Grundzustand befinden sich die d^1 Elektronen im d_{xy} Orbital und können entlang der kristallographischen b -Achse direkt überlappen, siehe linke Seite. Auf der rechten Seite ist die Anordnung der d_{yz} Orbitale gezeigt. Sie könnten eine Zick-Zack Kette entlang der a -Achse formen, sind jedoch aufgrund der Aufspaltung des t_{2g} Sets nicht besetzt, wie aus verschiedenen Berechnungen der elektronischen Struktur hervorgeht. Nach Saha-Dagupta *et al.* ist das d_{xy} Orbital zu 98% besetzt [72]. Abbildung entnommen aus A. Seidel [89].

Tabelle 3.5: Lageparameter und isotrope Auslenungskoeffizienten B_{iso} von TiOCl aus Rietveld Verfeinerung, siehe Abb.3.8. Gitterkonstanten: $a = 3.7758(2)$ Å, $b = 3.3537(2)$ Å, $c = 8.034(4)$ Å. Raumgruppe $Pmmn$ (No. 59). Verfeinerungsparameter: $\chi^2 = 5.91$, R-Bragg = 6.03.

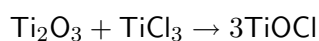
Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	B_{iso} [Å ²]
Ti	2b	1/4	1/4	0.121(2)	1.19(3)
O	2a	1/4	3/4	0.939(5)	1.75(9)
Cl	2a	1/4	3/4	0.331(2)	1.82(5)

3.3.1 Synthese von TiOCl

Zur Synthese von TiOCl wurde die von Schäfer *et al.* beschriebene Vorgehensweise mittels Chemischen Transports benutzt, wie auch schon bei der Synthese von ScOCl in 3.2.1.3 beschrieben wurde. Die Edukte werden unter Schutzgas in einer Argon Glove Box gut homogenisiert und dann in vorher ausgeheizte Kieselglasampullen von etwa 15 cm Länge und 1,9 cm Aussendurchmesser gefüllt. Diese werden in der Box mittels eines Quickfits luftdicht verschlossen und dann ausserhalb der Box mit einem Knallgasbrenner zugeschmolzen. Die Ampullen werden nun möglichst waagrecht so in einem Röhrenofen platziert, dass das eine Ende etwa ein bis zwei Zentimeter aus dem Ofen ragt, welcher auf 700 °C aufgeheizt wird. Auf diese Weise erzeugt man ein Temperaturgefälle in der Ampulle, so dass eine Transportreaktion stattfindet. Die Reaktion ist meist schon nach etwa zwölf Stunden vollständig, trotzdem wurden die meisten Ansätze für zwei bis drei Tage im Ofen platziert. Es hat sich als sehr zweckmässig erwiesen anstelle der Darstellung nach Schäfer gemäss:



direkt über Titan(III)oxid zu gehen:



Dabei vermeidet man die Bildung von gasförmigem TiCl_4 , welches ansonsten im Abzug abgedampft werden muss und dabei zu ungewünschten TiO_2 Verunreinigungen führen kann. Auf diese Weise lässt sich meist ein Produkt aus dunkelroten, plättchenförmigen, bis zu 8 mm × 5 mm grossen Einkristallen und einem phasenreinen feinkristallinen dunkelroten bis braunen Kuchen von TiOCl erhalten. Ein typisches Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abb. 3.8 zu sehen. Die durch Rietveldverfeinerung bestimmten kristallographischen Daten sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Sie stimmen innerhalb der experimentellen Genauigkeiten mit den aus der Literatur aus Einkristalldiffraktion bestimmten Werten überein [63]. Eine Probe zeigte im Röntgenpulverdiffraktogramm einen kleinen Fremdphasenpeak, welcher nicht eindeutig zugeordnet werden kann, siehe Abb. 3.9. Ein Reflex an dieser Stelle, vor dem (001) Hauptpeak des TiOCl, wird auch in der PDF Pulverdatenbank angegeben (ICDD [48,1639]), lässt sich aber weder den bekannten Titan-Oxiden noch Halogeniden zuordnen.

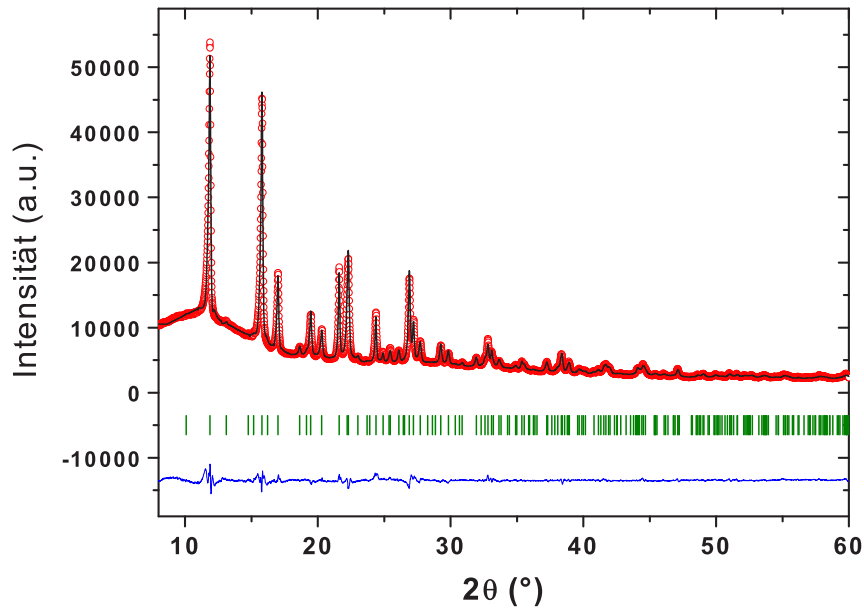


Abbildung 3.8: Röntgenpulverdiffraktogramm von TiOCl, gemessen mit Mo K_{α} -Strahlung, und Rietveld Verfeinerung. Die roten Punkte stellen die Messdaten dar, die schwarze Linie die Simulation und die blaue Linie die Differenz zwischen beiden. Durch die grünen Balken sind die möglichen Lagen der Bragg Reflexe gekennzeichnet. Güteparameter der Verfeinerung: $\chi^2 = 5.91$, $R_{\text{Bragg}} = 6.03$, RF-Faktor = 8.32. Neben den üblichen Parametern wurden auch anisotrope "strain" Parameter verfeinert, um eine partielle Peakverbreiterung zu berücksichtigen, welche durch die Kristallitform verursacht wird. Solche Orientierungseffekte finden sich häufig in Pulverdiffraktogrammen von Schichtverbindungen [35].

Tabelle 3.6: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel von TiOCl bei Raumtemperatur in Grad und Å aus Rietveld Verfeinerung und Vergleich mit Literaturdaten. In Schäfer *et al.* und Snigireva *et al.* werden keine Fehlerangaben gemacht.

	Rietveld- Verfeinerung (diese Arbeit)	Schäfer [63] (Einkristall- röntgenbeugung)	Shaz [96] (Einkristall- röntgenbeugung am Synchrotron)	Snigireva[101] (Einkristall- röntgenbeugung)
Ti-O ^{eq}	2.219(2)	2.261	2.187(2)	2.191
Ti-O ^{ax}	1.946(4)	1.949	1.958(1)	1.962
Ti-Cl	2.388(2)	2.320	2.393(1)	2.398
Ti-Ti ⁱ	3.354(2)	3.380	3.355	3.361
Ti-Ti ⁱⁱ	3.776(3)	3.790	3.779	3.786
Ti-Ti ⁱⁱⁱ	3.176(2)	3.207	3.172(1)	3.177
∠Cl-Ti-Cl	89.22(3)	93.49	89.0(1)	88.98
∠O ^{eq} -Ti-O ^{eq}	98.18(4)	96.76	100.2(1)	100.18
∠O ^{ax} -Ti-O ^{ax}	151.91(2)	152.84	149.5(2)	149.60

ⁱ entlang der b-Achse

ⁱⁱ entlang der a-Achse

ⁱⁱⁱ zwischen benachbarten Ebenen

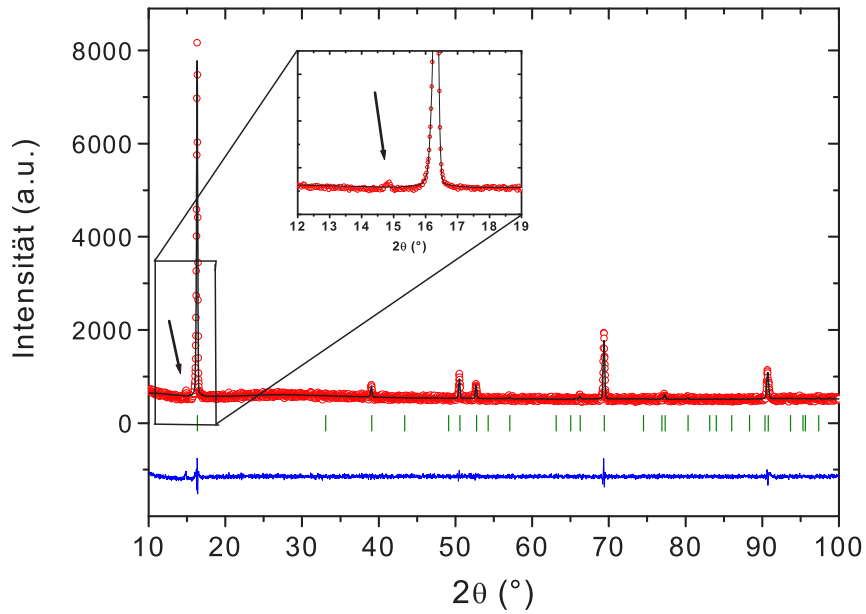


Abbildung 3.9: Röntgenpulverdiffraktogramm von TiOCl , gemessen mit Cr K_α -Strahlung, und LeBail Fit. Die roten Punkte stellen die Messdaten dar, die schwarze Linie die Simulation und die blaue Linie die Differenz zwischen beiden. Durch die grünen Balken sind die möglichen Lagen der Bragg Reflexe gekennzeichnet. Güteparameter der Verfeinerung: $\chi^2 = 2.31$, $R_{\text{Bragg}} = 0.955$, RF-Faktor = 3.00. Der Pfeil kennzeichnet den nicht zuzuordnenden Fremdphasenpeak, welcher in der Vergrößerung besser zu erkennen ist.

3.3.1.1 Zur Beständigkeit von TiOCl

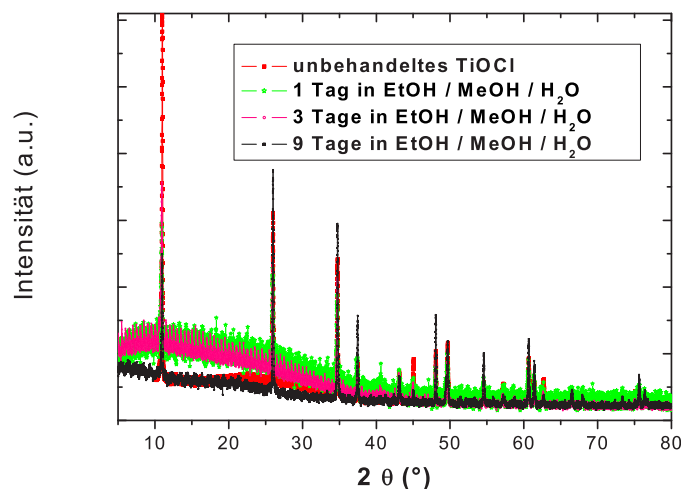
Um den von Kuntscher *et al.* postulierten Isolator-Metal Übergang bei etwa 12 GPa [100] genauer zu untersuchen, bzw. zu verifizieren, wurden von den Arbeitsgruppen Braden und Abd-Elmeguid des II. Physikalischen Instituts der Universität Köln Hochdruck Neutronen bzw. Röntgen-Synchrotron Messungen durchgeführt. Ein entscheidender Faktor zum Gelingen solcher Messungen stellt die Wahl eines geeigneten Druckmediums dar. Dieses sollte den Druck möglichst hydrostatisch auf die Probe übertragen, ausserdem sollte es möglichst wenig Einfluss auf die gemessenen Diffraktogramme haben. In der Praxis haben sich dazu elementarer Stickstoff, spezielle perfluorierte Öle, Bornitrid oder ein Ethanol-Methanol-Wasser Gemisch etabliert. Aufgrund der befürchteten Bildung von TiNCl bei der Verwendung von Stickstoff als Druckmedium schied dieser von vornherein aus [102]. Aus diesem Grund wurde bei Messungen am ISIS, Cambridge (UK) ein perfluoriertes Öl als Druckmedium verwendet. Dieses führte allerdings zu einer drastischen Verbreiterung der Peaks, was eine Auswertung der Daten unmöglich machte [103]. Vor der Verwendung des Ethanol-Methanol-Wasser Gemisches sollte daher geklärt werden, ob TiOCl zumindest für einige Zeit unverändert in diesem beständig ist. Dazu wurden einige Milligramm fein gemörstertes TiOCl in ein Gemisch aus 30 % Ethanol, 60 % Methanol und 10 % Wasser gegeben. Nach gründlichem Verrühren wurde nach einem Tag etwas Pulver aus dem Ansatz entnommen, getrocknet und eine Röntgen -Pulveraufnahme gemacht. Dasselbe Prozedur wurde nach drei und neun Tagen wiederholt. Die gemessenen Diffraktogramme sind in Abb. 3.10 zusammen aufgetragen. Trotz des relativ schlechten Peak zu Untergrund Verhältnisses und des z.T. stark "gezackten" Untergrunds der Messungen, der auf einem Detektorfehler beruht, lässt sich weder das Auftreten neuer Peaks noch das Verschwinden von Peaks beobachten. Auffällig ist allerdings der Intensitätsverlust des (001) Peaks bei $2\theta \approx 10.9^\circ$. Hierbei ist zu beachten, dass die Messung des unbehandelten TiOCl auf einem Flächenträger vorgenommen wurde, die anderen Messungen auf einem anderen Gerät in Glaskapillaren gemacht wurden. Durch die plättchenförmige Gestalt der TiOCl-Kristallite mit [001] Vorzugsrichtung erhält der (001) Peak daher bei der Messung mit Flächenträger mehr Intensität als bei den Messungen in Kapillaren. Abschliessend lässt sich also sagen, dass TiOCl, zumindest für einige Tage und bei Normalbedingungen, in dem für die Hochdruck Diffraktions Experimente sehr vorteilhaftem Alkohol/Wasser Gemisch beständig ist. Die durchgeführten Hochdruck-Diffraktionsexperimente werden im nächsten Abschnitt besprochen.

3.3.2 TiOCl unter hohem Druck

In dem Mott-Hubbard Isolator TiOCl sind die $3d^1$ Elektronen auf den Titan Plätzen lokalisiert. Aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen benachbarten Elektronen kommen jedoch mehrere theoretische Arbeiten zu dem Schluss, dass sich TiOCl in der Nähe eines Isolator-Metall Übergangs befindet [88, 66, 70]. Ein möglicher Parameter zur Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften ist externer hydrostatischer Druck, wodurch z.B. in $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ein Metall-Isolator Übergang und sogar ein Übergang in eine supraleitende Phase induziert werden kann [104, 17]. Aus dieser Motivation heraus untersuchten Kuntscher *et al.* das Verhalten von TiOCl bei hohen Drücken mittels optischer Spektroskopie, siehe Abbildung 3.11 [100]. Teilbilder a) und b) zeigen die Transmissionsspektren im gemessenen Bereich von 2000 cm^{-1} bis 22000 cm^{-1} mit dem elektromagnetischen Feldvektor $E \parallel a$ bzw. $E \parallel b$. Deutlich sind die beiden Übergänge bei $\sim 0.65\text{ eV}$ (a) und $\sim 1.5\text{ eV}$ (b) zu sehen, welche den Anregungen vom Grundzustand d_{xy} in den zweiten angeregten Zustand des t_{2g} Sets, bzw. den dritten angeregten

Abbildung 3.10:

Zur Beständigkeit von TiOCl in einem Ethanol/Methanol/Wasser Gemisch. Alle Messungen wurden mit $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung auf einem Stoe bzw. Siemens D5000 Diffraktometer aufgenommen ("unbehandeltes TiOCl ").



Zustand entsprechen (e.g. Set). Der Übergang in den ersten angeregten Zustand ist nicht IR-aktiv. Bei steigendem Druck steigt auch die Kristallfeldaufspaltung, was in den Spektren an dem Shift zu höheren Energien erkenntlich ist. Oberhalb von ~ 12 GPa fällt die Transmission rapide ab, so dass die Autoren der Arbeit [100] von verschwindender Transmission ab 14 GPa sprechen. Durch lineare Extrapolation der Absorptionskante schätzen Kuntscher *et al.* den Druckverlauf des Ladungs-Gaps ab, siehe Abbildung 3.11 c). Dieses fällt oberhalb von ~ 12 GPa auf Null ab. Das Verschwinden der Transmission wird daher von Kuntscher *et al.* als Übergang in eine metallische Phase interpretiert, wobei darauf hingewiesen werden muss, dass sich die Messungen nur bis $2000\text{ cm}^{-1} \approx 0.25\text{ eV}$ erstrecken. Abbildung 3.11 d) zeigt einen Einblick in die Druckzelle bei verschiedenen Drücken. Die Schwarzfärbung bei hohen Drücken wird von Kuntscher *et al.* als weiterer Hinweis auf den metallischen Charakter gedeutet, wobei betont werden muss, dass dieser Übergang nicht vollständig reversibel ist.

Um die von Kuntscher *et al.* gemachte Interpretation eines Isolator-Metall Übergangs in TiOCl unter Druck zu überprüfen, bietet es sich an den elektrischen Widerstand unter Druck direkt zu messen. Dies wurde in der Arbeitsgruppe von M. M. Abd-Elmeguid⁶ von Martin Forthaus an im Rahmen dieser Arbeit präparierten Pulverproben durchgeführt, wovon im folgenden berichtet wird [106].

3.3.2.1 Elektrischer Transport unter Druck

Der Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes von TiOCl unter verschiedenen Drücken bis zu 24.2 GPa ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Dabei handelt es sich um den Gesamtwiderstand $R(T,p)$ einer Probe, welcher in einer Diamond-Anvil-Cell (DAC) mittels 4-Punkt Messung bestimmt wurde. Alle Messungen wurden von Martin Forthaus am II. Physikalischen Institut der Universität Köln gemacht [106, 107]. Auffallend ist die starke Reduktion des Widerstandwertes bei Raumtemperatur, welcher im Inset noch einmal gesondert dargestellt ist. Dieser fällt von 6.3 GPa bis ~ 20 GPa um sechs Größenordnungen ab und bleibt darüber hinaus bei einem nahezu konstanten, endlichen Wert. Da die Messungen an einer Pulverprobe

⁶II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln.

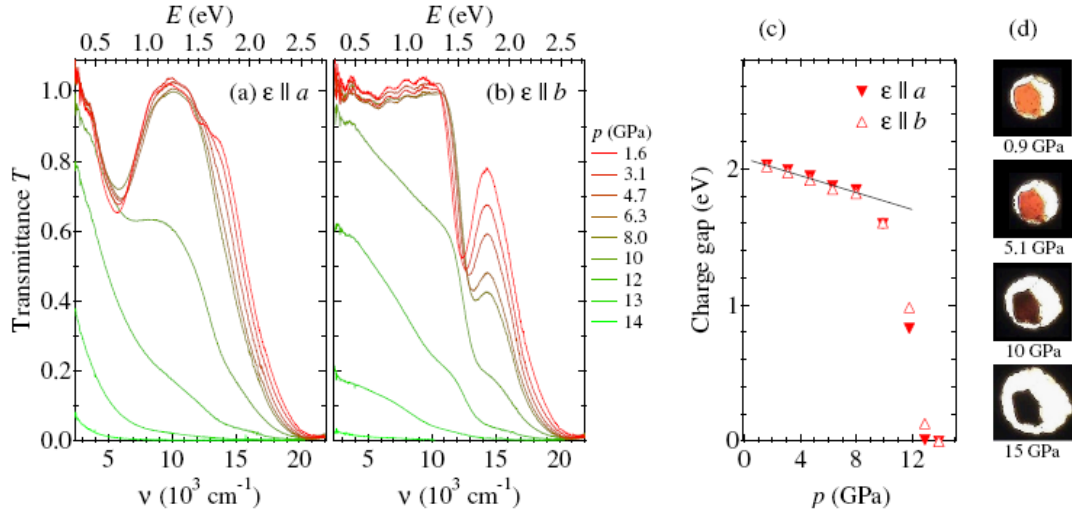


Abbildung 3.11: Druckabhängige Transmissions Spektren von TiOCl mit Polarisation $E||a$ (a) und $E||b$ (b) aus Kuntscher *et al.* [100]. c) Druckverlauf des Ladungs Gaps, abgeschätzt aus der Absorptionskante der Transmissionsspektren. d) Einblick in die Druckzelle bei verschiedenen Drücken. Abbildung entnommen aus [105].

vorgenommen wurden, stellt sich allerdings die Frage, ob es sich hierbei um einen intrinsischen Effekt handelt, oder ob die Reduktion des Widerstands bei Raumtemperatur auf eine Verringerung von Korngrenzen bei hohen Drücken zurückzuführen ist.

Dessen ungeachtet zeigen die Messungen eindeutig nicht-metallisches Verhalten von TiOCl bei hohen Drücken ($dR/dT < 0$), in direktem Widerspruch zu der Interpretation der Hochdruck Spektroskopie von Kuntscher *et al.* [100, 108].

Durch lineare Anpassung an die Widerstandskurven in logarithmischer Auftragung gegen T^{-1} lässt sich gemäss $R(T) \sim \exp(E_g/k_B T)$ eine Abschätzung der Aktivierungsenergie E_g ermitteln. Dabei ist zu beachten, dass es sich hierbei nicht um das optische Anregungsgap handelt, welches von Kuntscher *et al.* gemessen wurde. Dies zeigt sich schon an den deutlich niedrigeren Werten von $E_g \sim 0.6$ eV im Vergleich zu etwa 2 eV der optischen Lücke [100, 25]. Die Druckabhängigkeit der aus den Widerstandsmessungen erhaltenen Werte zusammen mit linearen Fits an die Daten zeigt Abbildung 3.13. Man beobachtet eine Reduzierung der Aktivierungsenergie E_g mit zunehmendem Druck, da durch das Zusammendrücken der Titan-Ligand Abstände auch das Kristallfeld grösser wird, und somit eine grössere Aufspaltung induziert wird. Die Abnahme von E_g geschieht bis etwa 13 GPa linear mit ~ 40 meV pro GPa. Darüber hinaus ist ein Knick zu beobachten und die Abnahme des Gaps verläuft deutlich langsamer mit nur noch etwa 10 meV/GPa. Offensichtlich deutet diese Beobachtung auf eine Änderung der elektronischen Struktur von TiOCl bei ~ 13 GPa hin, in etwa der Druckbereich für den Kuntscher *et al.* ein Isolator-Metall-Übergang Szenario vorschlagen.

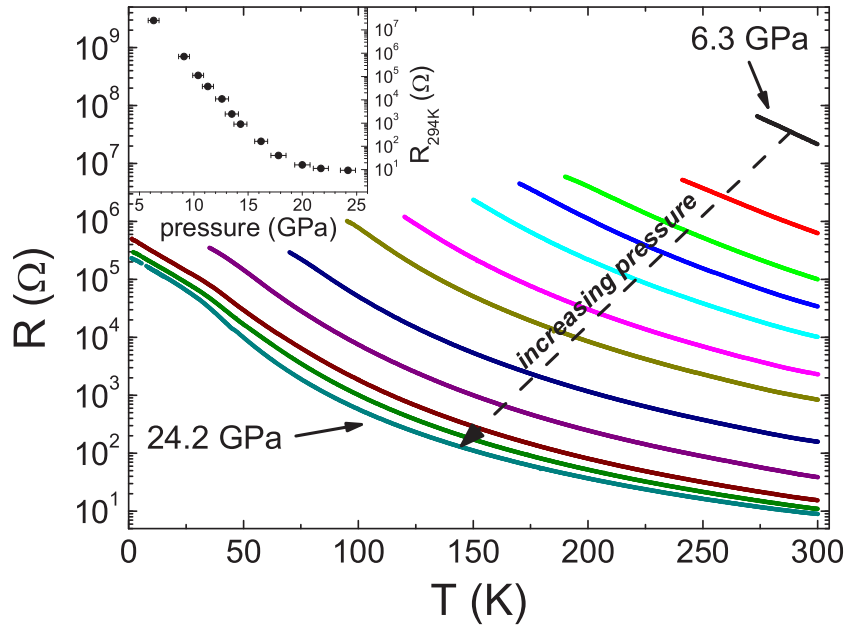
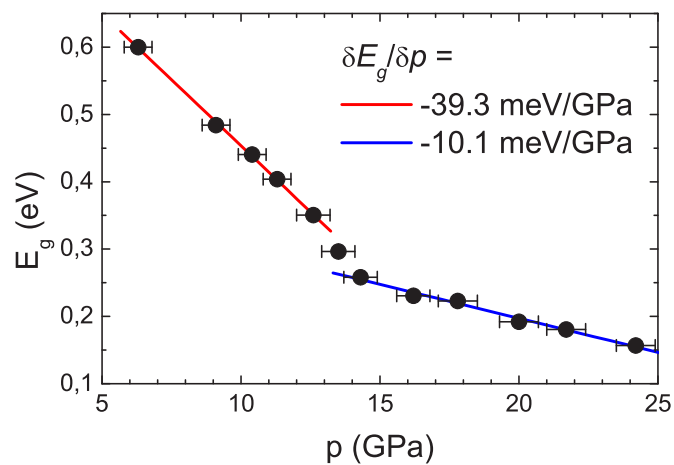


Abbildung 3.12: Temperaturverlauf des elektrischen Widerstands von TiOCl bei unterschiedlichen externen Drücken in logarithmischer Auftragung. Alle Messungen von Martin Forthaus, II. Physikalisches Institut. Bis 24.2 GPa geht TiOCl nicht in einen metallischen Zustand über. Das Inset zeigt die Druckabhängigkeit des Widerstandes bei 300 K. Abbildung aus Forthaus *et al.* [106].

Abbildung 3.13:

Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie E_g von TiOCl. Die Werte wurden mittels linearer Anpassung an einen Arrhenius Plot der Widerstandskurven im Temperaturintervall von 270 K bis 300 K ermittelt. Abbildung aus Forthaus *et al.* [106].



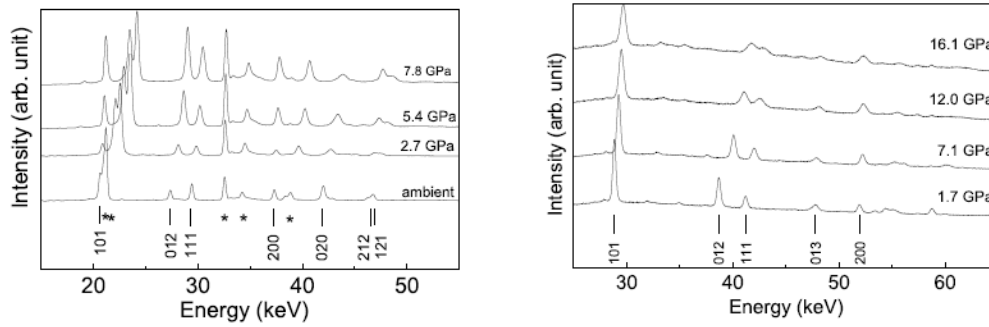


Abbildung 3.14: Energiedispersive Röntgenpulverdiffraktogramme bei verschiedenen Drücken, gemessen an der F2.1 (links) bzw. F3 (rechts) beamline des HASYLAB, Hamburg. Sterne kennzeichnen Reflexe des Druckmediums Bornitrid, senkrechte Striche markieren die Reflexlagen von TiOCl. Abbildung aus Forthaus *et al.* [106].

3.3.2.2 Zur Kristallstruktur von TiOCl unter Druck

Um der Frage nachzugehen, ob die beobachtete Änderung der elektronischen Eigenschaften von TiOCl bei ~ 13 GPa mit einer strukturellen Änderung verbunden ist, wurden von Martin Forthaus⁷ Hochdruck Röntgenbeugungsexperimente am HASYLAB, Hamburg, durchgeführt [107]. Die gründlich homogenisierten Pulverproben wurden dabei zusammen mit dem Druckmedium, einem Ethanol/Methanol Gemisch (1:4) oder Bornitrid, in Diamond Anvil Cells präpariert. Die Messungen selbst erfolgten energiedispersiv an den Beamlines F2.1 (bis 8 GPa) und F3 (bis 18 GPa) des HASYLABs, Hamburg. Typische Diffraktogramme bei Raumtemperatur unter verschiedenen Drücken zeigt die Abbildung 3.14.

Ein Auftreten neuer Peaks, bzw. das Verschwinden von dem TiOCl zuzuordnenden Peaks ist nicht zu beobachten, es zeigt sich also zunächst kein Hinweis auf eine strukturelle Phasenumwandlung. Stattdessen lassen sich alle Diffraktogramme gut mit dem orthorhombischen TiOCl-Strukturmodell in $Pmmn$ indizieren, wie in der Abbildung durch die senkrechten Striche und den dazugehörigen Miller'schen Indices zu erkennen ist. Das aus den so erhaltenen Gitterkonstanten berechnete Zellvolumen in Abhängigkeit des äusseren Drucks ist in Abbildung 3.15 aufgetragen. Dabei markieren die blauen Datenpunkte die aus den F2.1 Messungen gewonnenen Werte, die schwarzen Punkte stellen die aus den F3 Messungen extrahierten Volumina dar. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung bis 8 GPa, auch darüber hinaus passen die F3 Messungen sehr gut zu den Daten bei niedrigeren Drücken.

Die rote Linie stellt eine Anpassung an die Daten nach der Birch-Murnaghan Gleichung dar [109]

$$V(P) = V_0[(B'/B_0) + 1]^{-\frac{1}{B'}}$$

welche für den Bulk Modulus einen Wert von $B_0 = 26(3)$ GPa ergibt. Für die Druckabhängigkeit ergibt sich $B' = \partial B / \partial P = 10(1)$ GPa. Dieser stetige Verlauf des Zellvolumens mit externem Druck unterstreicht die Abwesenheit eines strukturellen Phasenübergangs bis 18 GPa, welcher durch eine Diskontinuität des Zellvolumens gekennzeichnet sein sollte. Ein Blick auf die Druckabhängigkeit der einzelnen Gitterparameter lässt allerdings eine deutlich ausgeprägte

⁷Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. M. Abd-Elmeguid, II. Physikalisches Institut Universität zu Köln.

Abbildung 3.15:

Verlauf des Zellvolumens von TiOCl mit äußerem Druck bei Raumtemperatur. Blaue und schwarze Punkte stellen die Daten aus den F2.1 bzw. F3 Messungen dar. Die rote durchgezogene Linie ist ein Fit nach der Birch-Murnaghan Gleichung [109]. Abbildung aus Forthaus *et al.* [106].

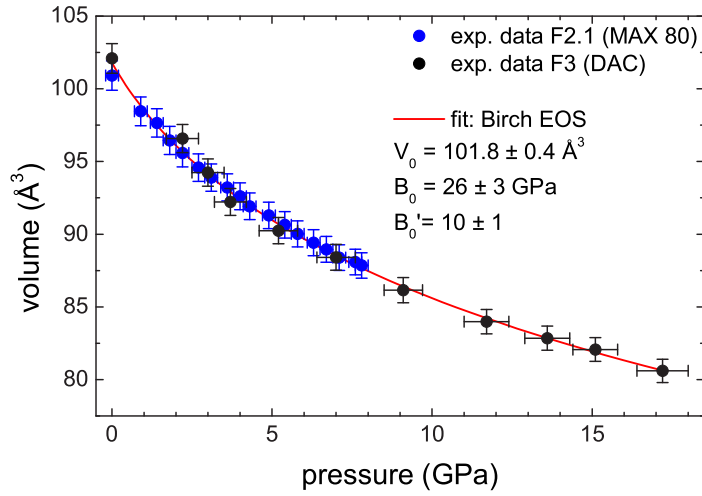
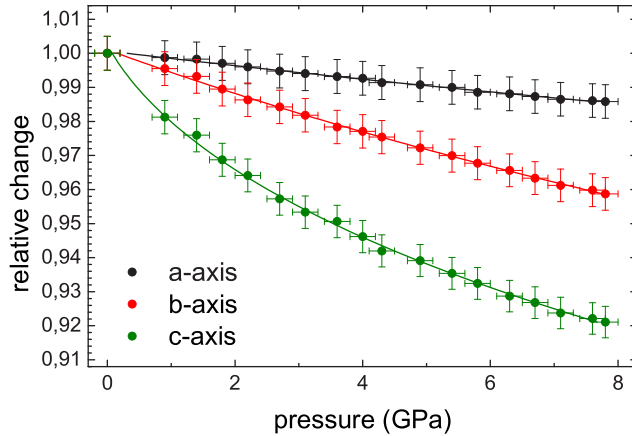


Abbildung 3.16: Verlauf der Gitterkonstanten von TiOCl unter Druck bei Raumtemperatur, normiert auf die jeweiligen Werte bei Normaldruck. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen an die Daten nach Birch-Murnaghan dar [109]. Alle Werte stammen aus der Messung an der F2.1 Beamline. Abbildung aus Forthaus *et al.* [106].



Anisotropie der Kompressibilität von TiOCl erkennen. Dies ist in Abbildung 3.16 für die aus den F2 Daten erhaltenen Gitterparametern bis 8 GPa zu erkennen, wobei die normierte Auftragung die Anisotropie besonders deutlich macht.

Eine Anpassung an den Druckverlauf der Gitterkonstanten nach Birch liefert für die Kompressibilitätsmodule der unterschiedlichen Richtungen die Werte $B_a = 445(40)$ GPa, $B_b = 145(7)$ GPa und $B_c = 30(7)$ GPa. Die Kompression entlang der c -Achse ist damit also rund fünfmal so gross wie entlang der b -Achse und sogar fast 30 mal so gross wie entlang der a -Achse. Den Verlauf der Gitterparameter in Absolutwerten bei Drücken bis 18 GPa zeigt die Abbildung 3.17. Während die b -Achse und die c -Achse auch oberhalb von 8 GPa kontinuierlich abnehmen, läuft die a -Achse ab etwa 10 GPa auf einen konstanten Wert.

Die Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten a spiegelt direkt den interatomaren Abstand Ti-O^{ax} wieder, wie aus der strukturellen Skizze links in der Abbildung 3.18 zu erkennen ist. Eine Kompression der a -Achse um $\sim 8 \text{ \AA}$ von Normaldruck bis 11 GPa entspricht unter Berücksichtigung des O-Ti-O Winkels einer Ti-O^{ax} Änderung von $\sim 5 \text{ \AA}$. Der Ti-O^{ax} Abstand fällt also von

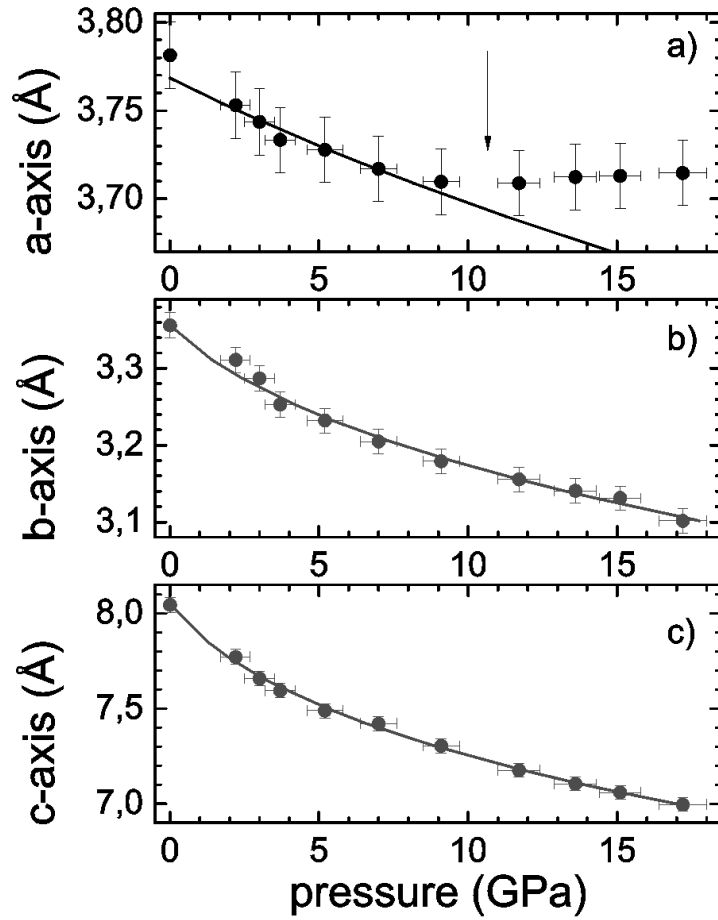


Abbildung 3.17: Verlauf der Gitterkonstanten von TiOCl unter Druck bis 18 GPa bei Raumtemperatur, bestimmt aus den Messungen an der F3 Beamline. Der Pfeil markiert den anomalen Verlauf der a -Gitterkonstante oberhalb von ~ 11 GPa. Die durchgezogenen Linien dienen hier nur zur Orientierung. Abbildung aus Forthaus *et al.* [106].

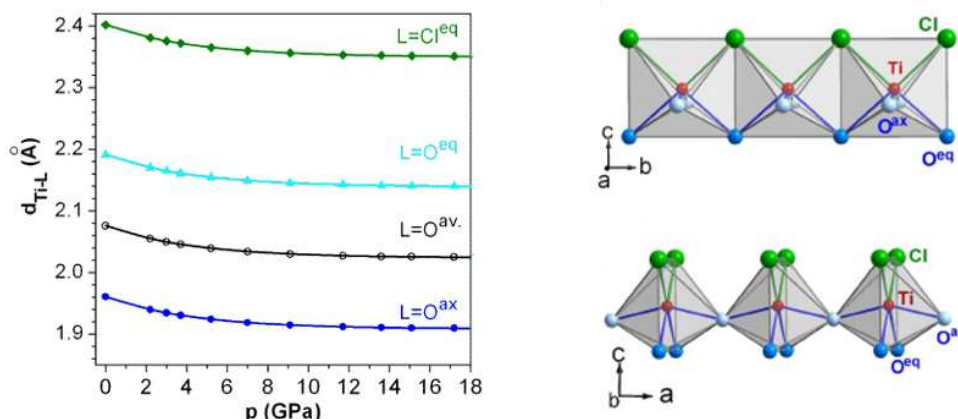


Abbildung 3.18: Aus dem Verlauf der Gitterkonstanten extrahierte Druckabhängigkeit der Titan-Sauerstoff und Titan-Chlor Abstände in $TiOCl$. Die beiden strukturellen Skizzen zeigen die Verknüpfung der $[TiO_4Cl_2]$ Polyeder entlang der a -Achse und entlang der b -Achse und die Definition der symmetrieäquivalenten Sauerstoffe O^{eq} und O^{ax} .

1.96 Å bei Normaldruck auf etwa 1.91 Å bei 11 GPa, darüber hinaus ändert sich der Abstand nur noch wenig. Der so abgeschätzte Verlauf $d[Ti-O^{ax}](p)$ ist in Abbildung 3.18 für alle gemessenen Drücke eingezeichnet. Da die Sauerstoffatome O^{eq} und O^{ax} symmetrieäquivalent sind, ergibt sich für $d[Ti-O^{eq}](p)$ der gleiche Verlauf, siehe Abbildung. Der mittlere Titan-Sauerstoff Abstand $(Ti-O)_{av}$ bei 11 GPa hat somit einen Wert von $(Ti-O)_{av} \approx 2.02$ Å, in Übereinstimmung mit dem Hochdruckverhalten anderer Titan(III)-Oxide, wie z.B. $YTiO_3$ [110]. Die Druckabhängigkeit des Ti-Cl Abstands wird auf die gleiche Art und Weise abgeschätzt.

Der so bestimmte Verlauf der interatomaren Titan-Ligand Abstände wurde für AOM Rechnungen zur Bestimmung der Druckabhängigkeit der ersten beiden Anregungsbanden verwendet, wie in Abbildung 3.19 zu sehen ist. Die linke Graphik zeigt, dass wie zu erwarten die orbitale Aufspaltung mit zunehmendem Druck zunimmt. Dabei ist zu beachten, dass die erste Bande E_1 aus Symmetriegründen optisch verboten ist. Für Normaldruck wurde aus ESR Messungen ein Wert von ~ 0.28 eV bestimmt, in Übereinstimmung mit dem hier berechneten Wert [24]. Auch die aus den AOM Rechnungen erhaltene Energie von 0.66 eV für die zweite Anregung E_2 stimmt sehr gut mit dem experimentellen Wert von 0.65 eV überein [25, 100]. Die rechte Graphik der Abbildung 3.19 vergleicht die aus den AOM Rechnungen gewonnene Druckabhängigkeit von E_2 (blaue Kreise) mit den Hochdruck Spektroskopie Daten von Kuntscher *et al.* [100]. Trotz der relativ starken Streuung der experimentellen Werte lässt sich doch eine gute Übereinstimmung erkennen, was als Bestätigung der AOM Rechnungen und insbesondere der Abschätzung der interatomaren Abstandsänderungen unter Druck angesehen werden kann. Abbildung 3.20 zeigt noch einmal die Druckabhängigkeit der b -Achse und der c -Achse von $TiOCl$. Die zusätzlich eingezeichneten gestrichelten Linien geben den Verlauf wieder, welcher aus der oben vorgenommenen Abschätzung zu erwarten wäre. Ab etwa 10 GPa ist in beiden Richtungen das interatomare Limit für sowohl Chlor-Chlor, als auch Ti-(O,Cl) Abstände erreicht, wie an der Sättigung der gestrichelten Kurven zu sehen ist. In Abbildung 3.21 c) ist dies für zwei sich gegenüberliegende $[TiO_4Cl_2]$ Ebenen verdeutlicht. Durch die Kompression rücken

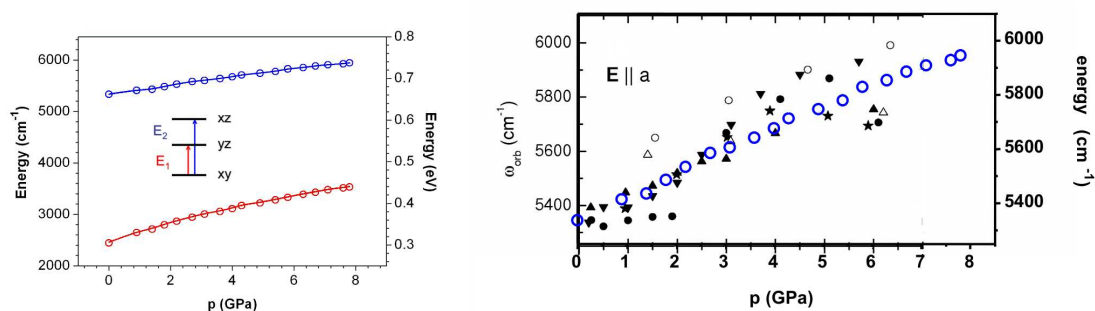


Abbildung 3.19: Links: Druckabhängigkeit der ersten beiden Anregungen E_1 und E_2 von TiOCl aus AOM Rechnungen. Als Eingabeparameter wurden die aus dem Verlauf der Gitterparameter abgeschätzten interatomaren Abstände Ti-(O,Cl) verwendet. Rechts: Vergleich der berechneten Druckabhängigkeit von E_2 (blaue Kreise) mit den experimentellen Daten von Kuntscher *et al.*. Dabei entsprechen unterschiedliche Symbole unterschiedlichen Messungen, mit zum Teil verschiedenen Druckmedien [100].

die Chlor Atome innerhalb eines Oktaeders ("intra") von etwa 3.34 Å auf ~ 3.22 Å bei 11 GPa zusammen, was den kürzesten beobachteten Abständen in Ti^{3+} Chloriden wie etwa K_3TiCl_6 oder CsTi_2Cl_7 entspricht [111, 112]. Der Chlor-Chlor Abstand zwischen zwei Doppelschichten ("inter") wird durch das Zusammendrücken des Van-der-Waals Gaps entlang der c -Achse von etwa 3.70 Å auf ~ 3.54 Å reduziert.

Obwohl also eine weitere Kompression der TiOCl Struktur nicht zu erwarten ist, schrumpfen sowohl die b -Achse als auch die c -Achse bei Drücken oberhalb von 11 GPa immer weiter. Eine Möglichkeit dies zu erlauben ist eine Verdrehung der Chlor-Ebenen, wie in Abbildung 3.21 skizziert ist. Eine durch die gelben Pfeile markierte Verdrehung der Chlor Atome würde entlang der b -Achse ein Aufeinanderzurücken der $[\text{TiO}_4\text{Cl}_2]$ Oktaeder bei konstanten interatomaren Abständen erlauben. Auch entlang der c -Achse könnte das Van-der-Waals Gap zwischen zwei benachbarten Cl-Ebenen weiter reduziert werden, ohne den Abstand zwischen den Chlor Atomen weiter abzusenken. Eine direkte Folge dieser Verdrehung ist ein Abbau der lokalen Symmetrie von C_{2v} nach C_2 am Titan Platz, wie in Abbildung 3.21 b) skizziert ist. Durch den Wegfall der Spiegelebene (in der Skizze senkrecht zur Zeichenebene) würde die erste Anregung aus dem Grundzustand optisch erlaubt, was als experimenteller Hinweis auf die oben postulierte Drehung der Cl-Ebenen dienen könnte. AOM Rechnungen ergeben, dass eine Verdrehung der Chlor Ebenen eine Absenkung der Anregungsenergien $E_{1,2}$ zur Folge hat. Leider erstrecken sich die Messungen an TiOCl von Kuntscher *et al.* nur bis etwa 0.25 eV [100], eine zusätzliche Bande mit einer Energie von $E_1 \approx 0.2$ eV (oberhalb von ~ 14 GPa) kann also nicht nachgewiesen werden.

In einer neueren Arbeit erweitern Kuntscher *et al.* ihre Messungen bis hinunter zu ~ 0.1 eV, allerdings wird in [108] nicht TiOCl, sondern das isostrukturelle TiOBr untersucht. Polarisierte FIR Messungen zeigen ab etwa 12 GPa entlang der b -Achse einen neuen, breiten Übergang bei ~ 0.16 eV. Dieser wird von Kuntscher *et al.* als Indiz für die Metallisierung von TiOBr interpretiert, nach Ansicht des Autors der vorliegenden Arbeit könnte es sich aber auch um die erste Anregung aus dem Grundzustand handeln, welche erst durch die oben erläuterte Verdrehung der Cl-Ebenen beobachtbar würde.

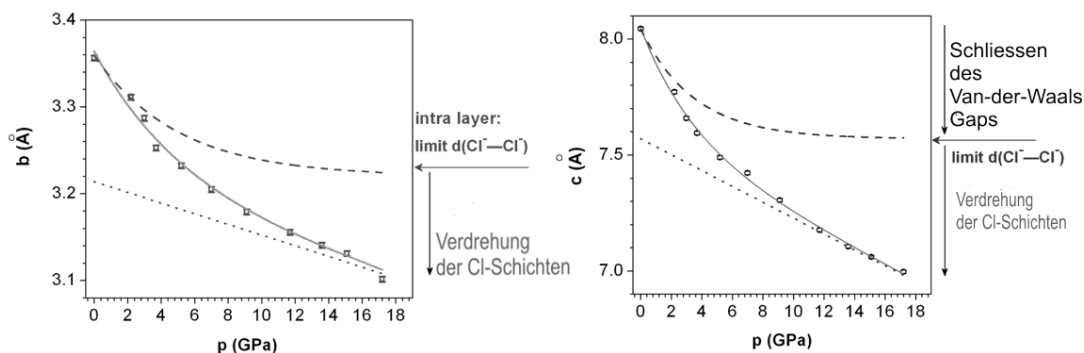


Abbildung 3.20: Druckabhängigkeit der b -Achse und der c -Achse von TiOCl . Die gestrichelten Linien geben den Verlauf wieder, der durch Erreichen der interatomaren Abstands-Minima zu erwarten wäre. Die zusätzliche Kompression, gekennzeichnet durch die gepunkteten Linien, könnte durch eine Verdrehung der Cl-Ebenen erklärt werden, wie in Abbildung 3.21 skizziert ist.

Betrachtet man Abbildung 3.21 a), so wird ersichtlich wie eine solche Änderung der Koordinationssphäre des Ti^{3+} zustande kommen könnte. Durch die Verdrehung der Cl-Ebenen erhält man ab einem bestimmten Verdrehungswinkel eine vierfache Koordination des Titans von Chlor, so dass insgesamt eine achtfache Koordination als $[\text{TiO}_4\text{Cl}_4]$ vorliegt. Bringt man nun zusätzlich die in der TiOCl Struktur senkrecht zur c -Achse "gewellt" angeordneten Sauerstoffatome in eine Ebene, so gelangt man zum PbFCl Strukturtyp, der für die meisten Seltenerd-Oxidhalogenide realisiert ist [113, 84]. In Abbildung 3.22 sind beide Strukturtypen, der FeOCl -Typ und der PbFCl -Typ, gegenübergestellt. Der PbFCl -Typ besitzt tetragonale Symmetrie, ein möglicher Übergang in diesen Strukturtyp sollte daher mit einer qualitativen Änderung des Röntgendiffraktionsprofils verbunden sein. Dies wird jedoch bei den Messungen bis 18 GPa am HASYLAB nicht beobachtet, wie in Abbildung 3.14 zu sehen ist. Weitere Diffraktionsexperimente und/oder EXAFS Messungen bei höheren Drücken lassen hier vielleicht neue Erkenntnisse zutage treten [107].

Die ungewöhnliche Druckabhängigkeit der a -Achse von TiOCl lässt sich direkt mit der Änderung der elektronischen Eigenschaften bei ~ 13 GPa in Verbindung bringen. Der Knick in der $E_g(p)$ Kurve, Abbildung 3.13, lässt sich durch eine Analyse der vorliegenden anisotropen Hüpfamplituden erklären. Eine detaillierte Beschreibung dieses Mechanismus findet sich in Forthaus *et al.* [106, 107].

3.3.3 Lithium Interkalation von TiOCl

Luis Craco vom Institut für Theoretische Physik der Universität zu Köln hat in einer theoretischen Arbeit zur elektronischen Struktur von TiOCl die prinzipielle Möglichkeit aufgezeigt das System durch "electron doping" in eine metallische Phase zu bringen [70]. Danach sollten zusätzliche in das System eingebrachte Elektronen vorzugsweise die d_{xz}, d_{yz} Orbitale besetzen, da eine weitere Besetzung der d_{xy} Orbitale durch die hohe Coulomb Abstoßung (das Hubbard U) verhindert wird. Dies scheint gut nachvollziehbar, wenn man bedenkt, dass die Aufspaltung $\Delta_{t_{2g}}$ zwischen d_{xy} und $d_{xz,yz}$ nach den LDA + DMFT Rechnungen von Craco *et al.* nur etwa

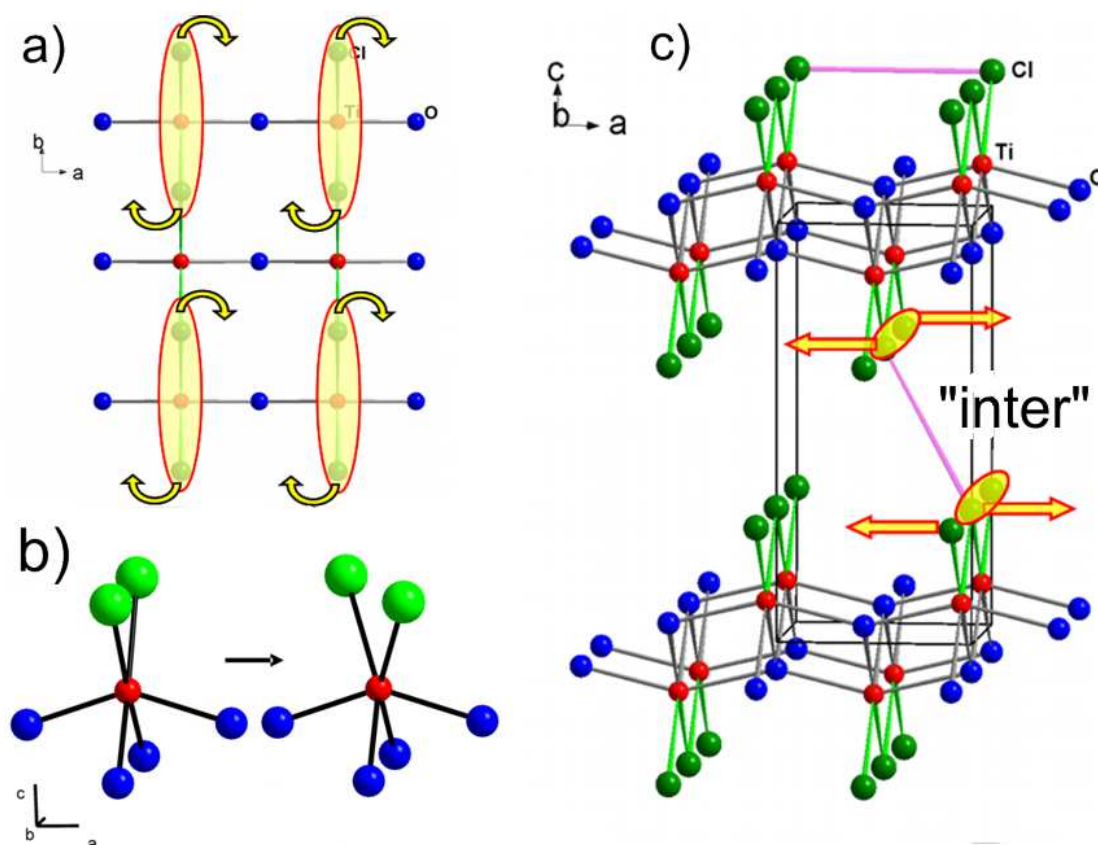


Abbildung 3.21: Skizzen der postulierten strukturellen Verdrehung der Cl-Ebenen in TiOCl bei hohen Drücken. Rote Kugeln symbolisieren Titan Atome, blaue Kugeln Sauerstoff- und grüne Kugeln Chlor Atome. Eine durch die gelben Pfeile markierte Auslenkung der Chlor Atome würde -bei konstantem Ti-Cl Abstand- eine weitere Kompression sowohl entlang der b -Achse, als auch entlang der c -Achse zulassen. In b) ist die damit verbundene Änderung der lokalen Symmetrie von C_{2v} nach C_2 durch Wegfall der Spiegelebene senkrecht zur Zeichenebene dargestellt.

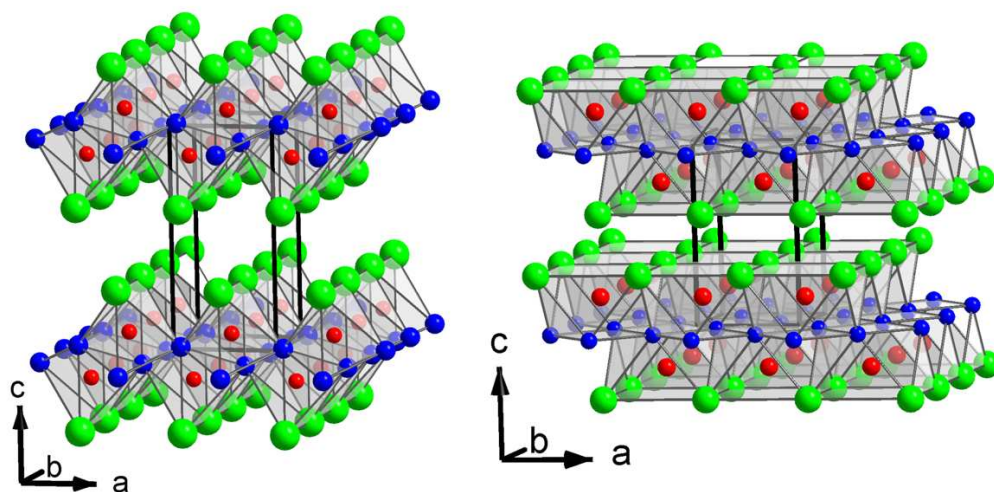


Abbildung 3.22: Vergleich von TiOCl ($Pmmn$) und PbFCl Strukturtyp ($P4/nmm$). Rote Kugeln symbolisieren Titan Atome, blaue Kugeln Sauerstoff- und grüne Kugeln Chlor Atome. Die fetten schwarzen Linien kennzeichnen die jeweiligen Elementarzellen.

0.12 eV beträgt ⁸. Die (teilweise) Besetzung der $d_{xz,yz}$ Zustände führt nun zu einer Ausbildung von Energiebändern, d.h. elektrischer Leitfähigkeit. Die von Craco *et al.* berechneten elektronischen Zustandsdichten sind in Abb.3.23 wiedergegeben.

In ihrer Arbeit weisen Craco *et al.* auf die strukturell verwandten Verbindungen HfNCl und ZrNCl hin, welche durch Einbringen von Lithium Ionen zu den Interkalationsverbindungen Li_xHfNCl bzw. Li_xZrNCl führen. Diese Verbindungen zeigen für bestimmte Werte des Lithium Gehalts x metallisches und sogar supraleitendes Verhalten [114, 115, 116]. Dabei ist allerdings zu beachten, dass es sich bei den d^0 Systemen ZrNCl und HfNCl um Bandisolatoren handelt, im Gegensatz zum Mott-Hubbard Isolator TiOCl . In der Literatur wurde bisher über die Interkalation von Lithium in VOCl [117] und FeOCl berichtet [118, 119, 120]. Auch TiNCl , welches ebenfalls im FeOCl Typ kristallisiert [102], konnte im Rahmen von Untersuchungen zur Ionenleitfähigkeit auf elektrochemischem Weg zu Li_xTiNCl interkaliert werden [121]. Um die von Craco *et al.* gemachten theoretischen Vorhersagen auch experimentellen Untersuchungen zugänglich zu machen, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit versucht TiOCl durch eine Interkalationsreaktion zu Li_xTiOCl umzusetzen, wovon im folgenden berichtet wird.

3.3.3.1 Synthese

Allgemein versteht man unter einer Interkalationsreaktion die reversible Einlagerung eines Gast-Atoms (oder eines Moleküls) in eine Wirtsstruktur, wobei sich die Wirtsstruktur nicht wesentlich ändern sollte. Des weiteren sollte der Wirt über geeignete Leerstellen zur Aufnahme des Gasts verfügen. Dies ist bei TiOCl durch das Chlor-Chlor "Van-der-Waals Gap" gegeben. Bei der Interkalation von Alkalimetallen findet meist ein Ladungsübertrag zwischen Wirt und Gast

⁸Aus ESR Messungen geht ein Wert von $\Delta_{t_{2g}} \approx 0.3$ eV hervor [24, 95].

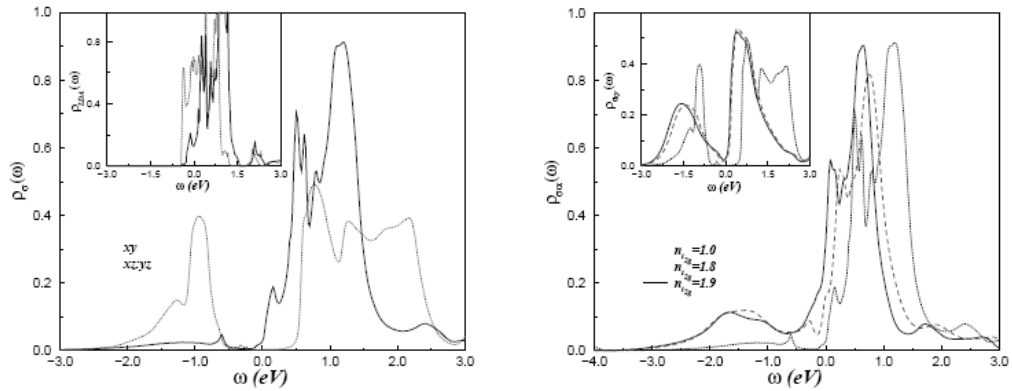


Abbildung 3.23: Elektronische Zustandsdichte von TiOCl nach Craco *et al.* Abbildung ist entnommen aus ibd.[70]. Die linke Seite zeigt die energetische Lage der d_{xy} und $d_{xz,yz}$ Zustände nach LDA + DMFT Rechnungen relativ zur Fermi-Energie E_F bei 0.0 eV. Die Energielücke des d_{xy} Zustands (rot) um E_F ist deutlich zu sehen, TiOCl wird korrekt als Isolator beschrieben. Die LDA Rechnungen ergeben dagegen einen metallischen Zustand, siehe Inset. Dies ist ein typischer Befund für stark korrelierte Elektronensysteme [17]. Auf der rechten Seite ist der Effekt des "electron dopings" zu sehen: Die $d_{xz,yz}$ Zustände bilden eine metallische Zustandsdichte, während der d_{xy} Zustand nur wenig zur Besetzung um E_F beiträgt (Inset).

statt, welches sich als Redoxgleichung gemäss



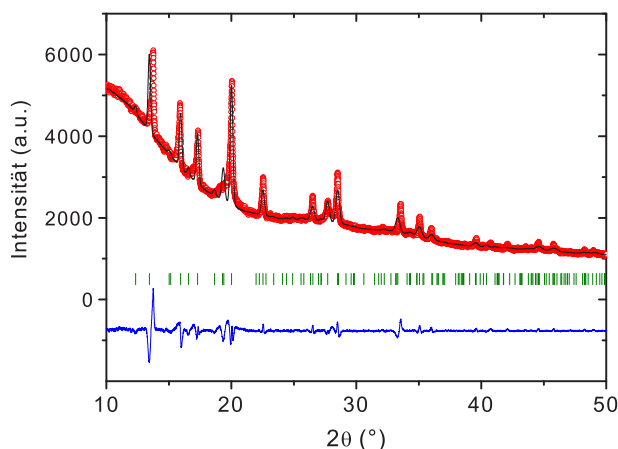
formulieren lässt, wobei \square eine Leerstelle im Wirtsgitter bezeichnet [122]. Das Metall gibt also sein Valenzelektron an den Wirt ab und wird als Kation eingebaut, wobei ein Redoxzentrum des Wirts reduziert wird. Im vorliegenden Fall des TiOCl sollte also formal Ti^{3+} zu Ti^{2+} reduziert werden. Zur Darstellung von Li_xTiOCl wurde die Butyl-Lithium (BuLi) Route gewählt, welche in der Literatur ausführlich beschrieben wurde, siehe etwa Rouxel *et al.* [123]. Dazu wurden 0.2 g gründlich homogenisiertes TiOCl Pulver unter Argon Atmosphäre in einen Schlenk Kolben eingewogen. Dieser wurde dann unter Argon- Gegenstrom mit einem Rührfisch und 15 ml 2.5 molarem n-Butyllithium befüllt, und unter Rühren für zwei Tage im Ölbad auf 60 °C erhitzt. Dabei färbte sich das zuvor dunkel-violette TiOCl zu einem grau-schwarzen Pulver. Dieses wurde anschliessend dreimal unter Argon Gegenstrom mit Hexan gespült und dann unter Vakuum getrocknet. Das so erhaltene Li_xTiOCl wurde in einer Argon Glove Box gelagert, da alle Alkalimetall-Interkalationsverbindungen sehr luftempfindlich sind [120].

3.3.3.2 Charakterisierung

Zur Charakterisierung des erhaltenen Li_xTiOCl wurde ein Pulverdiffraktogramm mit $\text{Mo-K}\alpha$ Strahlung aufgenommen, siehe Abbildung 3.24. Obwohl die Qualität des Diffraktogramms nicht besonders gut ist - Interkalationsverbindungen besitzen häufig eine schlechte Kristallinität [120]- lassen sich doch alle Peaks in der Raumgruppe $Pmmn$ indizieren. Dies deutet darauf hin, dass Li_xTiOCl , wie TiOCl, im FeOCl Strukturtyp vorliegt, in Übereinstimmung mit den

Abbildung 3.24:

Pulverdiffraktogramm von Li_xTiOCl , gemessen mit Mo-K_α Strahlung. Die roten Kreise stellen die Messpunkte dar, die schwarze Linie einen LeBail Fit an die Daten zur Ermittlung der Gitterkonstanten. Die blaue Linie ist die Differenz zwischen Messung und Verfeinerung. Die grünen senkrechten Striche markieren die möglichen Reflexlagen der Einheitszelle mit der Raumgruppe $Pm\bar{m}n$. Verfeinerungsparameter: $R\text{-Bragg} = 0.18$, $\chi^2 = 5.99$.



Erfahrungen bei der Interkalation von VOCl und FeOCl [117, 120]. Durch einen LeBail Fit an die Daten wurden die Gitterkonstanten ermittelt, welche in Tabelle 3.7 mit den Werten für TiOCl verglichen werden. Am auffälligsten ist die Vergrößerung der c -Achse um fast 5 % von 8.03 Å auf 8.45 Å, welche auf die Einlagerung der Lithium Ionen zwischen zwei Chlor Ebenen zurückgeführt werden kann [123, 120]. Im Gegensatz dazu vergrößern sich die a - und b -Achse nur um etwa 2 % von 3.78 Å auf 3.84 Å, bzw. von 3.35 Å auf 3.45 Å, was durch die Reduktion des Ti^{3+} zum grösseren Ti^{2+} verursacht wird⁹. Durch die Vergrößerung der Gitterparameter lässt sich eine Abschätzung des Lithiumgehalts x vornehmen. Legt man den von Shannon angegebenen Radius eines Lithium Ions von 0.67 Å zu Grunde [86], dann reicht im Mittel ein Lithium Ion pro Elementarzelle aus ($Z = 2$), um die beobachtete Vergrößerung der c -Achse von etwa 0.4 Å zu bewirken. Für einen Lithiumgehalt nahe $x \approx 0.5$ spricht auch die Vergrößerung der a - und b -Achse, welche hauptsächlich von der Reduktion des Titans herrührt. Bei $x = 0.5$ sollte jedes zweite Titan Ion zu Ti^{2+} reduziert worden sein, für den mittleren Radius des Titans erhält man daher $\langle \text{Ti}^{3+/2+} \rangle = 1/2 \times (0.86 + 0.67) \text{ Å} = 0.765 \text{ Å}$. Dieser um fast 0.1 Å grössere Wert entspricht in etwa der beobachteten Vergrößerung der a - und b -Achse, so dass sich zusammenfassend sagen lässt, dass die oben angegebene Synthesevorschrift zu einer Verbindung der Zusammensetzung Li_xTiOCl , mit $x \approx 0.5$ führt.

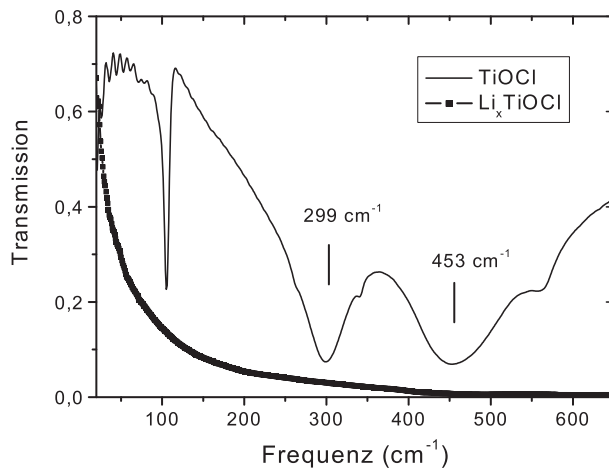
3.3.3.3 FIR Spektroskopie

Zur weiteren Charakterisierung des hier dargestellten Li_xTiOCl wurde ein FIR Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen, siehe Abbildung 3.25. Dazu wurde eine kleine Menge der Substanz in einer Argon-Glove-Box mit KBr vermengt und dann so zu einem Pellet gepresst, dass möglichst kein Li_xTiOCl in Kontakt zur Umgebungsluft kommt. Zum Vergleich ist ein Spektrum von TiOCl im gleichen Frequenzbereich gezeigt, bei welchem deutlich die Ti-O und Ti-Cl Schwingungsbanden zu sehen sind. Im Gegensatz dazu absorbiert Li_xTiOCl bis $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ die Strahlung fast vollständig, erst unterhalb von $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ steigt die Transmission deutlich

⁹Die Reduktion $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ bei der Interkalation von TiOCl konnte inzwischen von Glawion *et al.* mittels XPS und ARPES nachgewiesen werden [124].

Tabelle 3.7: Vergleich der Gitterkonstanten von TiOCl mit den aus Pulverdiffraktion bestimmten Werten von Li_xTiOCl ($x \approx 0.5$) und Vergleich mit Literaturwerten.

TiOCl Schäfer <i>et al.</i> [63]	TiOCl Snigireva <i>et al.</i> [101]	TiOCl (vorliegende Arbeit)	Li_xTiOCl
$a = 3.79 \text{ \AA}$	$a = 3.786 \text{ \AA}$	$a = 3.7758(2) \text{ \AA}$	$a = 3.8415(8) \text{ \AA}$
$b = 3.38 \text{ \AA}$	$b = 3.361 \text{ \AA}$	$b = 3.3537(2) \text{ \AA}$	$b = 3.4527(9) \text{ \AA}$
$c = 8.03 \text{ \AA}$	$c = 8.045 \text{ \AA}$	$c = 8.034(4) \text{ \AA}$	$c = 8.454(2) \text{ \AA}$
$V = 102.87 \text{ \AA}^3$	$V = 102.37 \text{ \AA}^3$	$V = 101.73 \text{ \AA}^3$	$V = 112.13 \text{ \AA}^3$

**Abbildung 3.25:** FIR Spektren von TiOCl und Li_xTiOCl , gemessen in Transmission an KBr Presslingen bei Raumtemperatur. Während beim TiOCl die Banden der Streckschwingungen und deutlich zu erkennen sind, absorbiert Li_xTiOCl die einfallende Strahlung fast vollständig.

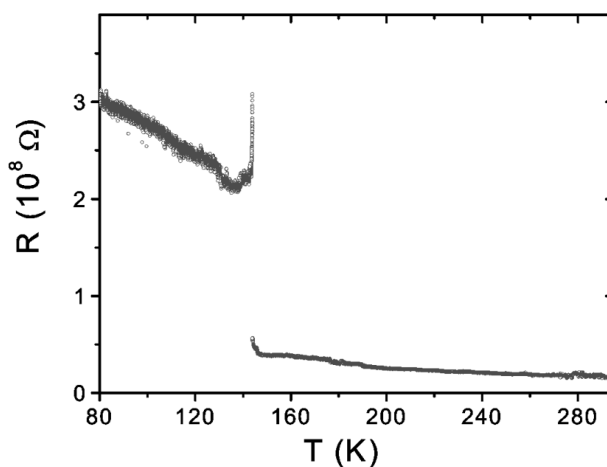
an. Dies entspricht einer Anregungsenergie von nur $100 \text{ cm}^{-1} \approx 12 \text{ meV}$, im Gegensatz zur optischen Bandlücke des TiOCl von $\sim 2 \text{ eV}$ [25]. Die von Craco *et al.* vorhergesagte Reduzierung des Ladungsgaps durch eine Interkalation von TiOCl mit Lithium kann also durchaus als bestätigt angesehen werden [70].

3.3.3.4 Elektrische Leitfähigkeit

Um direkt zu überprüfen, ob durch die Interkalation von TiOCl mit Lithium ein metallischer Zustand generiert werden konnte, wurde an einem gepresetzten Pellet des Li_xTiOCl eine Vierpunkt-Messung des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt¹⁰. Aufgrund der thermischen Instabilität des Li_xTiOCl verbot sich ein Sintern des Pellets, so dass mit einer grossen Anzahl von Korngrenzen zu rechnen ist, welche sich negativ auf die Messung auswirken können. Aus dem gleichen Grund konnte auch der zur Arretierung der Kontaktkupferdrähte notwendige Silberleitlack nicht ausgeheizt werden, was ebenfalls als grosser Nachteil bei der Messung des elektrischen Widerstands angesehen werden muss. Nichtsdestotrotz gelang es eine Messung bis etwa 80 K vorzunehmen, siehe Abbildung 3.26. Dabei handelt es

¹⁰Die Messung wurde in Zusammenarbeit mit Kai Berggold am II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln durchgeführt.

Abbildung 3.26: Messung des elektrischen Widerstands von Li_xTiOCl , gemessen mit Standard 4-Punkt Methode an einem gepressten Pellet. Gemessen wurde während des Kühlens. Die Ausreisser bei $T \sim 150$ K sind auf schlechte Kontaktstellen zurückzuführen.



sich um die Rohdaten der Messung, welche nicht mit einem Geometriefaktor korrigiert wurde. Aufgrund der sicherlich hohen Anzahl von Korngrenzen weist die Probe sehr hohe Absolutwerte des Widerstands im Bereich von $10^8 \Omega$ auf. Zu tiefen Temperaturen hin steigt der Widerstand fast linear an, um dann bei ~ 150 K einen Sprung von unter $1 \cdot 10^8 \Omega$ auf über $2 \cdot 10^8 \Omega$ zu machen. Aufgrund der schlechten Probenqualität lässt sich dieser Sprung allerdings auch als ein Messartefakt interpretieren, verursacht etwa durch schlechte Kontaktstellen, wie durch die Ausreisser unterhalb von 150 K zu vermuten ist. Bis etwa 80 K steigt der Widerstand dann weiter an, bei noch tieferen Temperaturen lässt sich kein Signal mehr messen. Im Bereich unter 150 K ist die Steigung grösser als im Bereich von 300 K bis 150 K, was als Hinweis auf einen elektronischen Übergang in Li_xTiOCl bei ~ 150 K aufgefasst werden könnte. Aufgrund der schlechten Qualität der Messung lässt sich hier allerdings kein eindeutiges Urteil fällen. Die antizipierte Metallisierung des TiOCl durch Lithium Interkalation konnte jedoch nicht experimentell belegt werden.

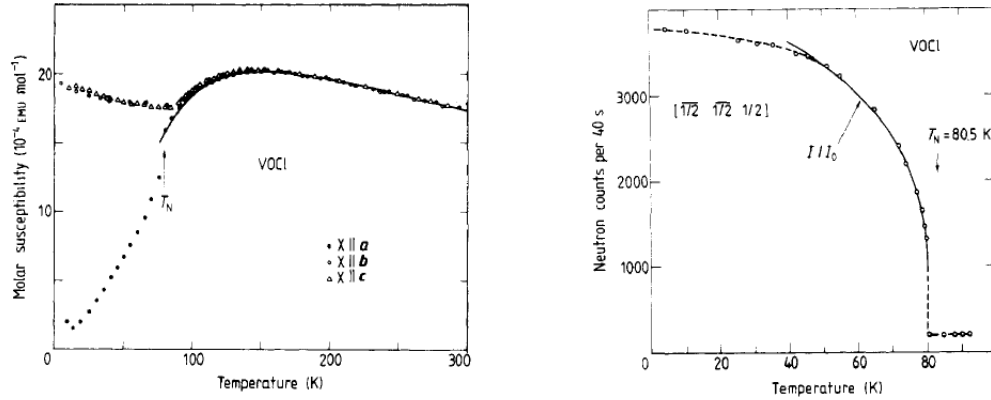


Abbildung 3.27: Suszeptibilität und magnetischer Überstrukturefflex von VOCl aus Wiedenmann *et al.* [77].

3.4 VOCl - ein $S = 1$ Spin System

In Vanadiumoxidchlorid liegt V^{3+} mit $3d^2$ Konfiguration vor. Damit ergibt sich ein Gesamtspin $S = 1$. Die beiden Elektronen besetzen das d_{xy} und das d_{yz} Orbital des t_{2g} Sets. Wie bei TiOCl können die xy Orbitale entlang der kristallographischen b -Achse direkt überlappen, durch die Besetzung des yz Niveaus im Grundzustand ist nun allerdings auch eine Austauschwechselwirkung entlang der a -Achse möglich, siehe Abbildung 3.7 zur Veranschaulichung. Dadurch wird eine zweidimensionale antiferromagnetische Wechselwirkung generiert, wie durch Suszeptibilitäts- und Neutronenbeugungsmessungen nahegelegt wird [117, 77]. Abbildung 3.27 zeigt die Messung der magnetischen Suszeptibilität von VOCl und den Intensitätsverlauf des bei der Neutronenstreuung beobachteten magnetischen Reflexes. Die am Einkristall gemessene Suszeptibilität zeigt ein breites Maximum um ~ 150 K, charakteristisch für niedrigdimensionale Spinsysteme. Unterhalb von $T_N \sim 80$ K zeigt sich eine starke Anisotropie, was als Néel-Übergang in eine antiferromagnetisch geordnete Phase interpretiert wird. Die durchgezogene Linie oberhalb von 80 K beschreibt eine Anpassung an die Daten nach einem zweidimensionalen Heisenbergmodell mit Kopplungskonstante $J = -34.5$ K, g -Faktor $g = 1.85$ und Spin $S = 1$ [77]. Der Temperaturverlauf des magnetischen $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ Reflexes auf der rechten Seite der Abbildung 3.27 lässt sich nach einem Potenzgesetz anpassen [77]:

$$I(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) = B(1 - T/T_N)^{2\beta}$$

woraus sich der *kritische Exponent* $\beta = 0.143$ ergibt, der sehr Nahe am theoretischen Wert von $\beta = 0.125$ eines 2d *Ising*modells liegt. Bei einem 2d *Heisenberg*modell sollte der kritische Exponent bei $\beta = 0.367$ liegen [91, 23]. Die Neutronenbeugung legt also nahe, dass eine klassische Beschreibung für VOCl ausreichend ist, während die Suszeptibilitätsmessungen sehr gut durch ein quantenmechanisches Modell beschrieben werden können. Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurden VOCl Einkristalle und Pulverproben hergestellt, um in Zusammenarbeit mit weiteren Arbeitsgruppen die physikalischen Eigenschaften von VOCl genauer zu untersuchen, wovon im folgenden berichtet wird.

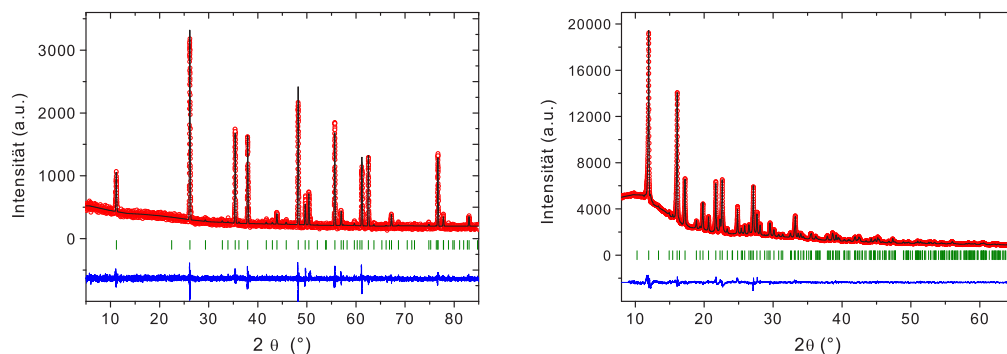


Abbildung 3.28: Röntgen Pulverdiffraktogramme von VOCl, gemessen mit Cu-K α Strahlung als Flachpräparat (links) bzw. Mo-K α Strahlung in einer Glaskapillare (rechts), zusammen mit LeBail Fit (links), bzw. Rietveld-Verfeinerung (rechts). Die roten Punkte stellen die Messdaten dar, die schwarze Linie die Simulation und die blaue Linie die Differenz zwischen beiden. Durch die grünen Balken sind die möglichen Lagen der Bragg Reflexe gekennzeichnet. Fremdphasenpeaks sind nicht erkennbar, so dass von einer röntgenographisch phasenreinen Probe ausgegangen werden kann.

Tabelle 3.8: Lageparameter und isotrope Auslenkungskoeffizienten B_{iso} von VOCl aus Rietveld Verfeinerung, siehe Abb.3.28 rechts. Gitterkonstanten: $a = 3.7664(9) \text{ \AA}$, $b = 3.2950(8) \text{ \AA}$, $c = 7.913(2) \text{ \AA}$. Raumgruppe Pmn (No. 59). Verfeinerungsparameter: $\chi^2 = 1.52$, R-Bragg = 6.78.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
V	2b	1/4	1/4	0.114(1)	0.98(2)
O	2a	1/4	3/4	0.950(3)	0.94(6)
Cl	2a	1/4	3/4	0.329(1)	1.74(3)

3.4.1 Synthese von VOCl

Vanadiumoxidchlorid Proben wurden ausschliesslich durch Chemischen Transport aus V_2O_3 und VCl_3 dargestellt, analog zur Synthese von ScOCl und TiOCl . Präparative Details finden sich in Schäfer *et al.* [125]. Zur ersten Charakterisierung wurden an fein zerriebenen Pulverproben Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen, siehe Abbildung 3.28. Beide Messungen lassen keine Fremdphasenpeaks erkennen, es handelt sich also um röntgenographisch phasenreine Proben. Zum Vergleich der strukturellen Parameter mit den aus der Literatur bekannten Einkristall- und (Pulver-) Neutronenbeugungsdaten [64, 126, 77] wurde eine Rietveldverfeinerung an die Mo-K α Daten vorgenommen. Die so erhaltenen Lageparameter und interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.8 und 3.9 aufgelistet.

Tabelle 3.9: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel von VOCl in Grad und Å aus Rietveld Verfeinerung und Vergleich mit Literaturdaten. Bei den Literaturwerten finden sich keine Fehlerangaben.

	Rietveld- Verfeinerung (diese Arbeit)	Wiedenmann [77] (Neutronen-Pulver- diffraktion bei 150 K)	Levayer [64] (Einkristll- röntgenbeugung)	Haase [126] (Einkristll- röntgenbeugung)
V-O ^{eq}	2.097(5)	2.218	2.037	2.082
V-O ^{ax}	1.950(3)	1.969	1.967	1.967
V-Cl	2.368(2)	2.288	2.421	2.359
V-V ⁱ	3.295(1)	3.307	3.300	3.300
V-V ⁱⁱ	3.776(3)	3.783	3.770	3.780
V-V ⁱⁱⁱ	3.085(3)	3.227	3.059	3.097
∠Cl-V-Cl	88.16(5)	92.57	85.92	88.78
∠O ^{eq} -V-O ^{eq}	103.55(4)	96.38	108.2	104.81
∠O ^{ax} -V-O ^{ax}	149.90(5)	147.77	146.82	147.78

ⁱ entlang der b-Achse

ⁱⁱ entlang der a-Achse

ⁱⁱⁱ zwischen benachbarten Ebenen

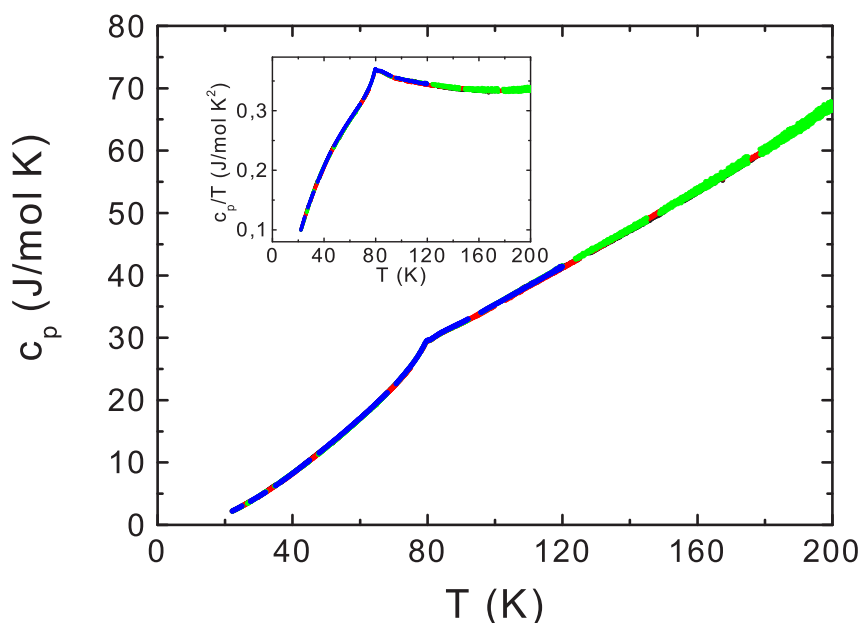


Abbildung 3.29: Temperaturverlauf der spezifischen Wärmekapazität von VOCl. Unterschiedliche Farben bezeichnen verschiedene Messungen. Die Anomalie bei $T \approx 80$ K kennzeichnet den Néel-Übergang in die antiferromagnetische Phase. In der Auftragung c_p/T (Inset) ist diese λ -Anomalie noch deutlicher zu erkennen. Alle Messungen von H. Kierspel, II. Physikalisches Institut der Universität Köln.

3.4.2 Spezifische Wärme von VOCl

Der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme $c_p(T)$ von VOCl im Bereich 20 K bis 200 K ist in Abbildung 3.29 aufgetragen. Deutlich zeigt sich bei $T_N \approx 80$ K eine λ -Anomalie, welche den Übergang in die antiferromagnetisch geordnete Phase markiert. Noch besser sichtbar wird der Übergang in der Auftragung c_p/T im Inset der Abbildung.

3.4.3 Vis-NIR Spektroskopie

In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Markus Grüninger¹¹ wurden von Thomas Möller polarisierte spektroskopie Untersuchungen bei Raumtemperatur und bei 20 K an VOCl Einkristallen durchgeführt [127]. Die Größe der Messkristalle lag bei einigen mm^2 in der ab -Ebene und etwa 10 - 100 μm in der c -Richtung. Aufgrund dieser typischen Morphologie der Oxidhalogenid Kristalle als dünne Plättchen wurden die Messungen jeweils mit dem elektrischen Feldvektor E entlang der kristallographischen a -Achse ($E \parallel a$) und entlang der b -Achse ($E \parallel b$) aufgenommen. Zur Interpretation der Daten wurden AOM Rechnungen durchgeführt, siehe Tabelle 3.10. Aufgrund der lokalen Symmetrie am Vanadium Platz (C_{2v} -keine Inversionssymmetrie)

¹¹II. Physikalisches Institut Universität zu Köln

Tabelle 3.10: Anregungsenergien von V^{3+} in VOCl aus AOM Rechnungen, basierend auf den strukturellen Daten aus Tabelle 3.8, bzw. aus Haase *et al.* [126]. Zusätzlich sind die beobachteten Banden angegeben.

AOM	Beobachtet bei	T =
0.36 eV	0.31 eV	300 K / 20 K
0.52 eV	0.38 eV	300 K / 20 K
1.24 eV	1.15 eV / 1.20 eV	20 K
1.30 eV	1.25 eV / 1.31 eV	20 K
1.49 eV	1.51 eV	300 K / 20 K
1.61 eV		
1.70 eV	1.68 eV	300 K / 20 K
1.75 eV	1.71 eV	300 K / 20 K

sind alle Übergänge mit $\Delta S = 0$ IR-aktiv, die Anregungen in einen Zustand mit $S = 0$ sind dagegen spin-verbotene Anregungen.

Die Messungen bei 300 K für beide Polarisationsrichtungen sind in Abbildung 3.30 (links) dargestellt. Es sind Absorptionsbanden bei ~ 0.35 eV und ~ 1.7 eV zu erkennen, wobei die niederenergetische Bande eine relativ starke Polarisationsabhängigkeit besitzt. Diese Banden sind Anregungen innerhalb des t_{2g} Niveaus, wie in der Abbildung durch die beiden Skizzen angedeutet ist. Die Anregungen bei ~ 1.7 eV stimmt relativ gut mit den Werten aus der AOM Rechnung von 1.70 eV und 1.75 eV überein, welche Übergängen in das e_g Niveau entsprechen.

Die Messung bei 20 K weist im Bereich um ~ 1.2 eV weitere Übergänge geringer Intensität in beiden Polarisationsrichtungen auf, siehe Abbildung 3.30 (rechts). Ein Vergleich mit den berechneten Anregungsenergien legt den Schluss nahe, dass es sich hierbei um spin-verbotene Übergänge handelt, die einen *spin-flip* beinhalten, wie in der Abbildung 3.30 durch die Skizze angedeutet ist. Obwohl durch die Auswahlregel $\Delta S = 0$ eigentlich nicht erlaubt, ist eine solche Anregung möglich, wenn dabei gleichzeitig zwei Spin-tragende Moden, sog. *Magnonen* angeregt werden [128, 129]. Dies würde auch verständlich machen, wieso die zusätzlichen schwachen Banden bei ~ 1.3 eV erst unterhalb der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur $T_N \approx 80$ K auftreten. Die Tatsache, dass anstatt der berechneten zwei Anregungen in diesem Energiebereich bei der Messung vier Anregungen beobachtet werden, könnte als Hinweis auf die Existenz zweier kristallographisch inequivalenter Vanadium Plätze in VOCl unterhalb der Ordnungstemperatur $T_N \approx 80$ K angesehen werden.

3.4.4 Raman Spektroskopie

Am *Zernike Institute for Advanced Materials* der Universität Groningen, Niederlande, wurden in der Arbeitsgruppe von Paul H. M. van Loosdrecht Raman Spektren bei tiefen Temperaturen gemessen, wobei die verwendeten Proben im Rahmen der vorliegenden Arbeit präpariert wurden [92]. Die Raumgruppe $Pmmn$ erlaubt Raman Moden mit A_g , B_{2g} und B_{3g} Symmetrie, mit den Polarisationen (aa), (bb), (cc), (ac) und (bc) [130]. Abbildung 3.31 zeigt die Messungen im Temperaturbereich von 3 K bis 116 K. Deutlich sind die drei A_g Moden sichtbar bei 201

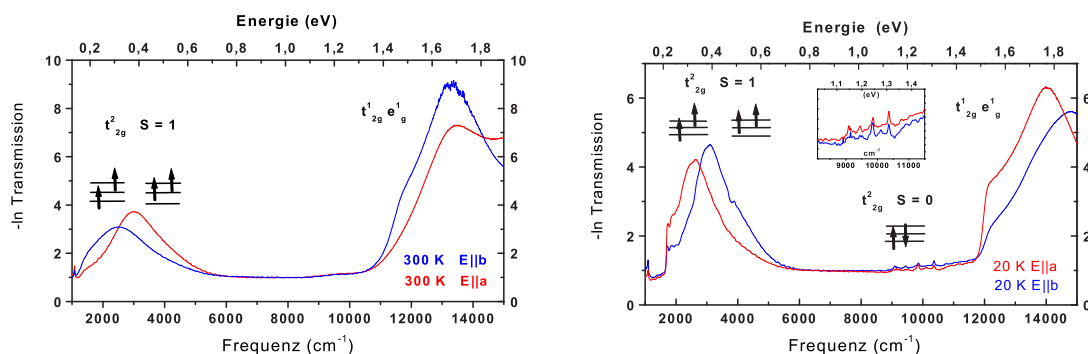


Abbildung 3.30: Links: Transmissions IR Spektren von VOCl bei 300 K in negativ logarithmischer Auftragung, gemessen mit dem elektrischen Feldvektor E parallel zur kristallographischen *a*-Achse ($E \parallel a$, rot) bzw. parallel zur *b*-Achse ($E \parallel b$, blau). Rechts: Transmissions IR Spektren von VOCl bei 20 K in negativ logarithmischer Auftragung, gemessen mit dem elektrischen Feldvektor E parallel zur kristallographischen *a*-Achse ($E \parallel a$, rot) bzw. parallel zur *b*-Achse ($E \parallel b$, blau). Das Inset zeigt eine vergrößerte Ansicht der spin-verbotenen Übergänge [127].

cm^{-1} , 384.9 cm^{-1} und 408.9 cm^{-1} . Im Gegensatz zu den obigen spektroskopischen Messungen zeigt sich in den Raman Spektren keine Änderung unterhalb der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur $T_N \approx 80 \text{ K}$, was auf eine unveränderte lokale Symmetrie des VOCl in der magnetisch geordneten Phase hinweist.

3.5 Vergleichende IR-spektroskopische Untersuchungen

Zur weiteren Charakterisierung wurden von den Oxidhalogeniden ScOCl, TiOCl und VOCl Transmissions MIR und FIR Spektren bei Raumtemperatur gemessen. Dazu wurde jeweils etwa 5 mg der Substanz mit drei Spatelspitzen KBr (MIR Spektren) bzw. PE (FIR Spektren) in einer Achatreibschale innig verrieben. Dieses homogene Gemenge wurde dann in einer hydraulischen Handpresse unter 10 t Druck in etwa 15 min zu Pulverpresslingen gepresst. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 3.32 in Abhängigkeit von der Wellenzahl zusammen aufgetragen. Die durch Pfeile gekennzeichneten Banden im MIR Bereich lassen sich den Metall-Sauerstoff Schwingungsmoden zuordnen [45]. Während für ScOCl und TiOCl jeweils eine Bande bei 468 cm^{-1} bzw. 453 cm^{-1} zu erkennen ist, weist das MIR Spektrum von VOCl zwei Banden bei 413 cm^{-1} und 512 cm^{-1} auf. Trägt man die beobachteten Banden gegen den Ionenradius auf, wobei für VOCl der Schwerpunkt aus beiden beobachteten Banden verwendet wurde, so ergibt sich der in Abbildung 3.33 oben gezeigte Verlauf. Die Ti-O Schwingung tritt im Vergleich zu den Sc-O und V-O Moden bei einer sehr kleinen Wellenzahl auf. Dieser Befund wird verständlich, wenn man die interatomaren Metall-Sauerstoff Abstände der drei Oxidhalogenide ebenfalls gegen den Ionenradius aufträgt, siehe Abbildung 3.33 unten. Der M-O^{eq} Abstand ist bei TiOCl im Vergleich zu VOCl und ScOCl sehr gross, was durch die Ausrichtung der Grundzustandselektronen der Ti^{3+} Ionen entlang der kristallographischen *b*-Achse verursacht ist. Dementsprechend ist der Ti-O^{ax} Abstand relativ klein. Für VOCl ist der Unterschied zwischen

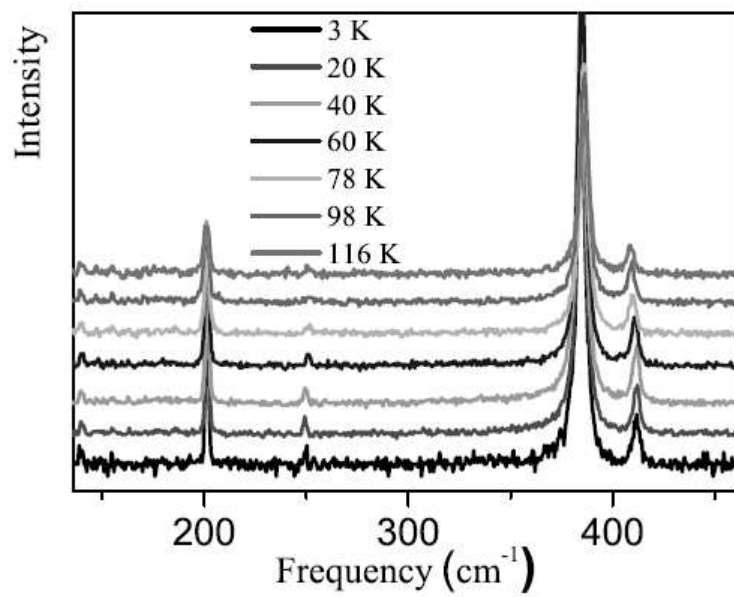


Abbildung 3.31: Raman Spektren von VOCl bei verschiedenen Temperaturen. Die drei beobachteten Banden entsprechen den drei zu erwartenden A_g Schwingungsmoden. Unterhalb der Néel Temperatur $T_N \approx 80$ K ist keine Änderung der Spektren zu beobachten. Abbildung aus Fausti *et al.* [92].

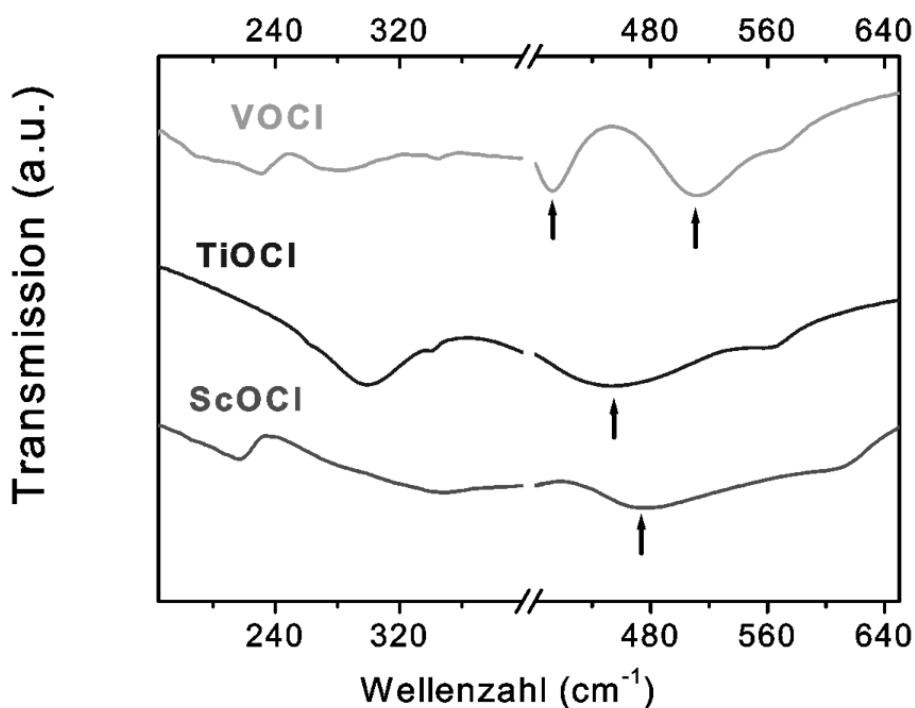


Abbildung 3.32: MIR und FIR Spektren von ScOCl, TiOCl und VOCl bei Raumtemperatur. Die schwarzen Pfeile kennzeichnen Metall-Sauerstoff Schwingungsmoden.

$M-O^{eq}$ und $M-O^{ax}$ kleiner als bei TiOCl. Der Einfluss der d^2 Elektronen auf die interatomaren Abstände innerhalb eines $[MO_4Cl_2]$ Polyeders ist also geringer als bei der d^1 Konfiguration in TiOCl.

Die Frequenz der Schwingungsmoden verhält sich reziprok zu den interatomaren Abständen. Der mittlere Verlauf $\langle M-O \rangle$ in Abhängigkeit vom Ionenradius ist damit in Übereinstimmung mit dem Verlauf der M-O Schwingungsmoden. Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen sind damit im Einklang mit den röntgenographischen Ergebnissen, und spiegeln darüber hinaus den Einfluss des ungepaarten d^1 Elektrons in TiOCl bzw. der d^2 Elektronen in VOCl auf die lokalen Bindungsverhältnisse wieder.

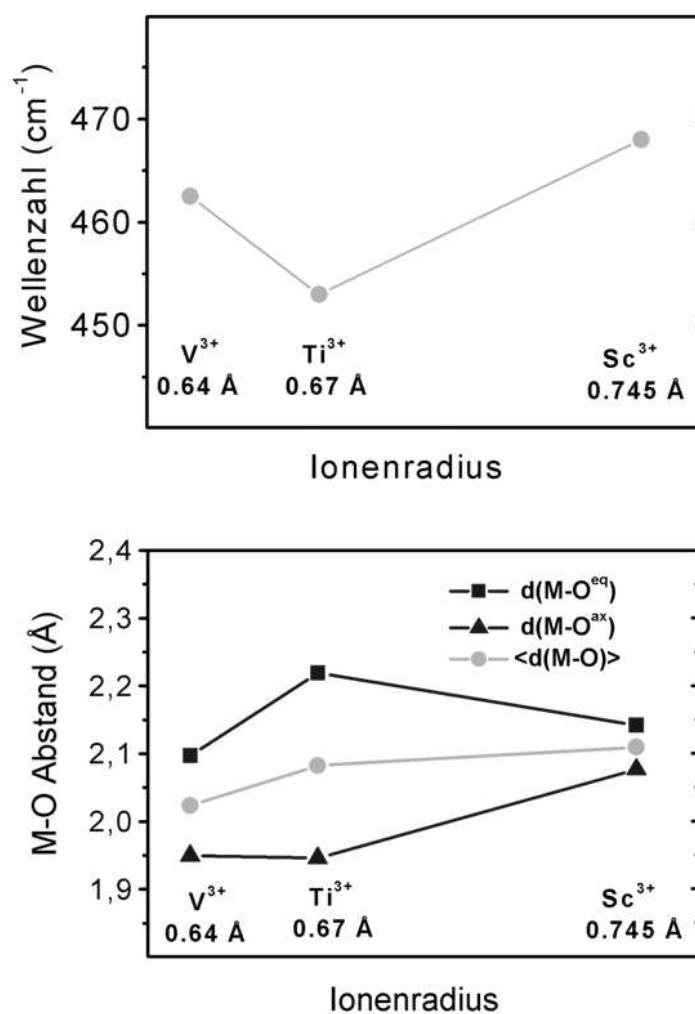


Abbildung 3.33: Oben: Beobachtete M-O Schwingensmoden von $ScOCl$, $TiOCl$ und $VOCl$, aufgetragen gegen den Kationenradius M^{3+} nach Shannon [86].

Unten: Interatomare M-O Abstände von $ScOCl$, $TiOCl$ und $VOCl$, aufgetragen gegen den Kationenradius M^{3+} .

4 Spezieller Teil II: Indium-Übergangsmetall-Oxide

4.1 Einführung und Motivation

Die Inorganic Crystal Structure Database ICSD enthält zum Zeitpunkt des Schreibens der vorliegenden Arbeit (März 2008) nur vierzehn ternäre Indium 3d-Übergangsmetalloxide, von denen neun erst nach 1990 beschrieben wurden. Viele dieser Verbindungen kristallisieren in ungewöhnlichen Strukturtypen, welche aus den vorliegenden Radienverhältnissen von Indium zum Übergangsmetall nicht zu erwarten wären. InMnO_3 etwa kristallisiert nicht im Ilmenit-Typ, wie der Goldschmidtsche Radienquotient von $t = 0.8$ voraussagen würde, sondern in einem eigenen, vom YAlO_3 abgeleiteten Strukturtyp [131]. Die Ursache für dieses Verhalten des In^{3+} -Ions ist sicherlich in seiner gefüllten $4d^{10}$ Schale zu suchen, welche die bekannte "chemische Weichheit", also die starke Polarisierbarkeit bewirkt [132].

Untersuchungen zu den physikalischen Eigenschaften von Indium 3d-Übergangsmetall Verbindungen beschränken sich auf InMnO_3 [133, 134], $\text{In(II)Cr}_3\text{O}_8$ [135], InCuO_2 [136], $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ [137, 138], InVO_3 [139], InVO_4 [140], $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [141, 142] und In_2TiO_5 [143]. Trotz der immer grösseren Bedeutung von Indium- Verbindungen für die moderne Technologie etwa bei der Verwendung von Zinn dotiertem In_2O_3 (ITO) als transparentes Elektrodenmaterial in Flachbildschirmen, bieten Indiumoxide der 3d Übergangsmetalle daher ein weites Betätigungsfeld, was Anlass genug für die nachfolgenden Untersuchungen gab. Die Auswahl der Verbindungen geschah dabei unter zweierlei Gesichtspunkten. Zum einen sollten sie ein- oder zweidimensionale Verknüpfungsmuster der magnetischen Ionen aufweisen. Zum anderen sollten sie einen effektiven Spin $S = 1/2$ tragen, da hierbei quantenmechanische Effekte erwartungsgemäss eine grössere Rolle als bei höherzahligen Spinquantenzahlen spielen [91, 23, 144, 21].

4.2 In_2VO_5 - eine $S = 1/2$ Zick-Zack Kette

4.2.1 Einleitung

Das grosse Interesse an sogenanntem "quasi zweidimensionalem Magnetismus" leitet sich letzten Endes aus der Kristallstruktur und der magnetischen Struktur der Kuprat- Hochtemperatursupraleiter wie $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ab [144, 20]. Seit Ende der achtziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts wurden solche Systeme sehr ausführlich studiert, und mit der Zeit wurde ein recht detailliertes Verständnis ihres antiferromagnetischen (AFM) Grundzustandes erlangt [145]. Trotz dieser Fortschritte existieren noch immer viele ungelöste Fragen im Bereich des niedrigdimensionalen Magnetismus, welche sich aufgrund der mathematischen Komplexität einer genauen quantenmechanischen Beschreibung entziehen. Aus diesem Grund beschäftigten sich Festkörper Theoretiker schon seit den Kindertagen der Quantenmechanik auch mit eindimensionalen Quanten-Spin-Systemen, wie etwa Hans Bethes berühmte exakte Lösung der 1D Heisenberg Kette von 1931 [146]. Diese von vielen zunächst als theoretische Spielerei betrachteten Arbeiten erfuhren sehr grosses Interesse, als sich herausstellte, dass einige reale Festkörper tatsächlich eindimensionales Verhalten vor allem im Bereich des Magnetismus zeigen, wie etwa KCuF_3 [147] oder das in Abschnitt 3.3 besprochene TiOCl . Überraschende neue Effekte zeigen sich nun bei Verbindungen, deren magnetische Austauschwechselwirkungen in gewisser Weise "zwischen" den quasi zweidimensionalen Schichtkupraten und den quasi eindimensionalen Kettenverbindungen liegen [148, 149, 150]. Bei diesen sogenannten *Spin-Leiter Verbindungen* ("Spin-ladder-compounds") sind die magnetischen Ionen so im Kristallgitter positioniert, dass sich eine Leiter-artige Anordnung des Spin-Systems ergibt. Abbildung 4.1 zeigt die Spin-Leiter Struktur von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, eine der ersten Verbindungen welche unter diesem Gesichtspunkt untersucht wurde [151]. Die Natur des Grundzustands und der elementaren Anregungen dieser Quanten Spin Systeme hängt entscheidend von den strukturell bedingten geometrischen Parametern der jeweiligen Verbindungen, also den Abständen und Winkeln ab. Ein besonderer Fall einer Spin Leiter stellt eine Zick-Zack förmige Anordnung der magnetischen Ionen dar, wie schematisch in Abbildung 4.2 angedeutet ist. Für antiferromagnetische Kopplungen J_1 und J_2 wird dieses System schon seit längerer Zeit untersucht [152, 153], das Phasendiagramm einer Zick-Zack Kette mit ferromagnetischer *und* antiferromagnetischer Kopplung erlangte dagegen erst vor einiger Zeit grössere Aufmerksamkeit [154, 155, 156]. Bei der Beschäftigung mit Indium-Übergangsmetall Verbindungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden wir auf In_2VO_5 aufmerksam [157]. Dessen Struktur konnte zwar schon 1975 von Senegas *et al.* aufgeklärt werden [158], Untersuchungen zu den physikalischen Eigenschaften dieser auch strukturchemisch interessanten Verbindung wurden bisher jedoch unseres Wissens nach nicht durchgeführt. Einige Monate nach Abschluss unserer experimentellen Arbeiten zu In_2VO_5 erschien eine theoretische Arbeit von L. M. Volkova, in der auf Basis eines phänomenologischen Modells auf die zu erwartenden ungewöhnlichen Eigenschaften der Verbindung hingewiesen wird [159].

4.2.2 Präparation von In_2VO_5

Die Präparation von In_2VO_5 Pulverproben und kleinen Einkristallen zur Röntgenstrukturuntersuchung wurde nach der bei Senegas *et al.* angegebenen Methode vorgenommen [158]. Dazu wird In_2O_3 und VO_2 im molaren Verhältnis 1:1 in eine zuvor bei 1000 °C ausgeheizte Kieselglasampulle von 19 mm Durchmesser und etwa 12 cm Länge gefüllt. Die Gesamteinwaage

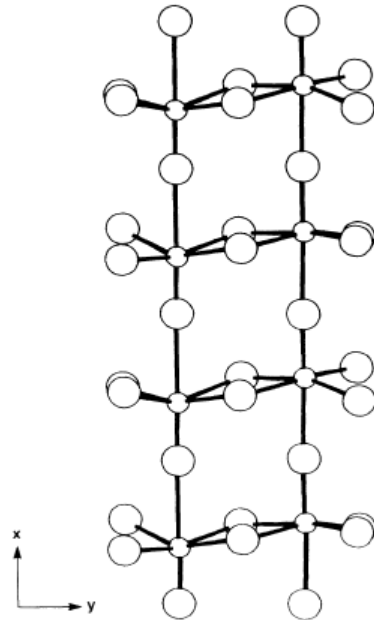


Abbildung 4.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, in welcher die Anordnung der $S=1/2$ V^{4+} Ionen (kleine Kreise) als "Spin Leiter" dargestellt ist. Die grossen Kreise kennzeichnen Sauerstoff Atome. Entlang der "Holme" können die lokalisierten d^1 Elektronen der Vanadium Ionen über jeweils ein Sauerstoff Ion wechselwirken, entlang der "Sprossen" findet der Superaustausch über je zwei Sauerstoff Atome statt. Innerhalb der Verbindung liegen diese Spin Leitern durch Phosphat Einheiten voneinander isoliert vor. Die Abbildung ist entnommen aus Johnston *et al.* [151].

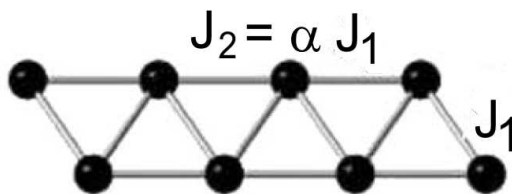


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung einer Zick Zack Kette. Auf den schwarzen Kreisen lokalisierte Elektronen Spins können entlang einer Kette (J_2) oder mit der benachbarten Kette wechselwirken (J_1). Die Eigenschaften des Grundzustands und der elementaren Anregungen hängen vom Verhältnis der Kopplungsparameter $J_2/J_1 = \alpha$ ab, welche wiederum von den geometrischen Verhältnissen bestimmt werden. Abbildung nach Singh *et al.* [160].

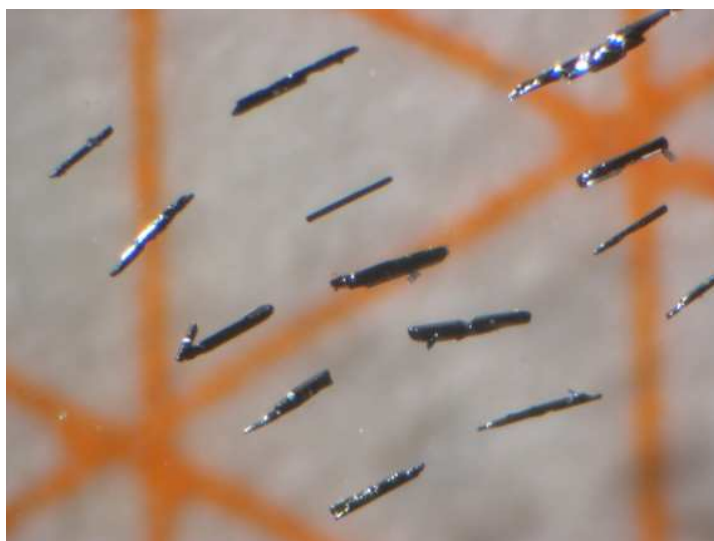


Abbildung 4.3: Einige ausgewählte In_2VO_5 Kristalle. Die mitaufgenommenen orangefarbenen Dreiecke haben eine Kantenlänge von einem Millimeter. Der dritte Kristall von oben auf der linken Seite lässt eine typische Aufwachsung erkennen.

eines Ansatzes betrug etwa 1.0 g bis 1.5 g. Die Edukte werden zunächst in einer Achatreibschale gründlich homogenisiert. Da VO_2 an der Luft oxidiert, werden alle Arbeiten in einer mit Argon gefüllten Glove-Box vorgenommen. Nach dem Befüllen der Ampulle wird diese mit einem Quickfit luftdicht verschlossen und daraufhin unter Vakuum mit einem Knallgasbrenner verschweisst. Dieser Schritt ist notwendig, da Vanadium(IV) bei einer Reaktion an Luft zu Vanadium(V) oxidiert würde. Die Ampulle wird nun liegend in einem Hochtemperaturofen auf $1200\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und für drei Tage bei dieser Temperatur gehalten. Die Aufheizrate beträgt $200\text{ }^\circ\text{C/h}$, abgekühlt wurde mit einer Rate von $5\text{ }^\circ\text{C/h}$. Um die Bildung der unerwünschten Nebenphase InVO_4 zu vermindern, wurden abweichend zu dem angegebenen Temperaturprogramm unterschiedliche Heiz- und Abkühlraten und Gesamtreaktionsdauern ausprobiert, wobei sich die oben genannten Werte als am geeignetsten erwiesen. Nach der Umsetzung erhält man In_2VO_5 als schwarz-graues Pulver sowie sehr dünne ($\sim 1 - 2\text{ }\mu\text{m}$), bis zu 1 mm lange, schwarz glänzende, nadelförmige Kristalle. Von diesen konnten einige unter einem Lichtmikroskop zur Einkristallstrukturuntersuchung ausgewählt und in Glaskapillaren transferiert werden. Abbildung 4.3 zeigt einige typische Exemplare. Alle in dieser Arbeit hergestellten Proben enthielten einen geringen Anteil InVO_4 als Fremdphase, wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist. Zur Messung der physikalischen Eigenschaften von In_2VO_5 wurden verriebene Einkristalle aus einem Ansatz mit relativ geringem Anteil InVO_4 ($\leq 1\%$) verwendet. Daraus wurde unter $\sim 5\text{ t}$ Druck ein Pellet gepresst ($\varnothing = 9\text{ mm}$), welches in einer evakuierten Kieselglasampulle bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ für 12 Stunden gesintert wurde. Nach dem Sintern wurde der Fremdphasenanteil erneut mittels Pulverröntgendiffraktion überprüft, wobei keine signifikante Erhöhung des InVO_4 Anteils an der Probe festzustellen war.

Die formale vierwertige Valenz der Vanadium Ionen in In_2VO_5 konnte durch Röntgenabsorptionsmessungen (XAS) von Nils Hollmann (II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Hao Tjeng) eindeutig bestätigt werden [161].

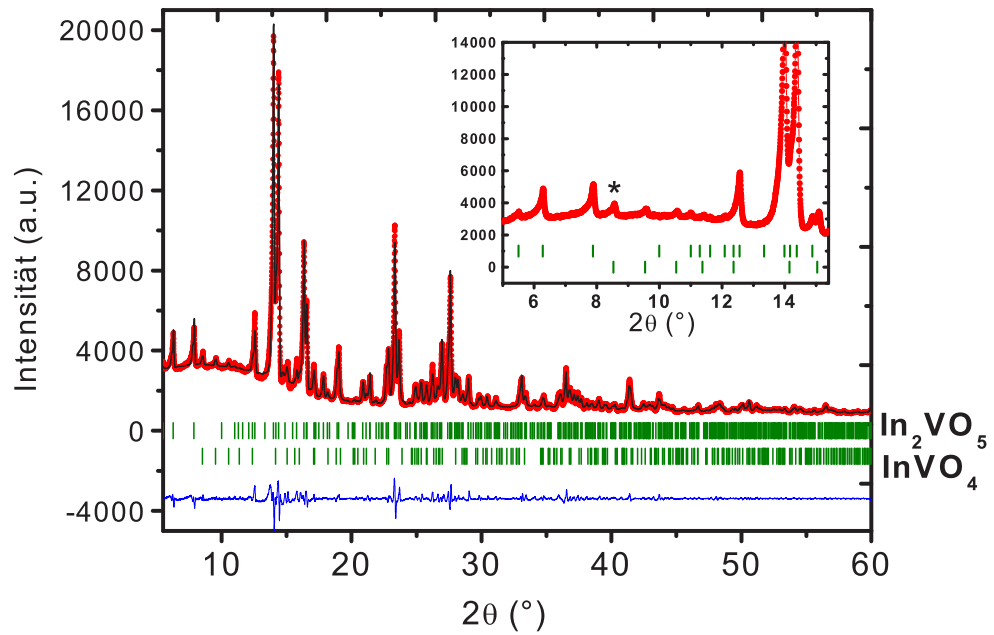


Abbildung 4.4: Pulverdiffraktogramm von In_2VO_5 , gemessen mit Mo-K_α Strahlung. Die obere Reihe der grünen Balken geben die erwarteten Lagen der Bragg Reflexe von In_2VO_5 wieder, die untere Reihe die Bragg Peaks der Fremdphase InVO_4 . Eine simultane Rietveldverfeinerung mit beiden Phasen ergibt einen Anteil von unter 2 % des unmagnetischen InVO_4 in der Probe welche für die Messung der physikalischen Eigenschaften verwendet wurde. Das Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des vorderen Winkelbereichs. Darin ist der stärkste Peak von InVO_4 mit einem Sternchen markiert.

4.2.3 Einkristallstrukturuntersuchungen

Die Kristallstruktur von In_2VO_5 wurde schon 1975 von Senegas *et al.* anhand von Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen aufgeklärt [158]. Im Zuge dieser Arbeit wurde die Kristallstruktur bei Raumtemperatur und bei 100 K mittels Röntgenbeugung am Einkristall nochmals bestimmt, wobei sich die Ergebnisse bei Raumtemperatur weitestgehend mit denen von Senegas *et al.* decken. Bei tiefen Temperaturen erfolgt eine anisotrope Verzerrung der Struktur, welche entscheidende Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften der Verbindung hat. Zur Untersuchung der Struktur bei tiefen Temperaturen wurden daher Pulverdiffraktogramme von Raumtemperatur bis 25 K aufgenommen. In dem beschriebenen Temperaturintervall konnte allerdings kein struktureller Phasenübergang beobachtet werden, so dass sich die folgende Strukturbeschreibung zunächst auf die Kristallstruktur bei Raumtemperatur bezieht. Eine ausführliche Erläuterung der Pulveraufnahmen und der bei tiefen Temperaturen stattfindenden anisotropen Verzerrung folgt dann in Abschnitt 4.2.3.2.

4.2.3.1 Kristallstruktur von In_2VO_5 bei Raumtemperatur

Aus der Einkristallstrukturanalyse geht hervor, dass In_2VO_5 orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnma$ mit den Gitterparametern $a = 7.251(1) \text{ \AA}$, $b = 3.4690(7) \text{ \AA}$ und $c = 14.877(3) \text{ \AA}$ und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Die kristallographischen Daten, sowie Parameter der Datensammlung und Verfeinerung sind in Tabelle 4.2 angegeben. Die Lageparameter zusammen mit den äquivalenten Temperaturfaktoren finden sich in Tabelle 4.3. In Tabelle 4.4 sind die anisotropen Temperaturfaktoren aufgelistet. Abbildung 4.5 zeigt eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von In_2VO_5 . Darin ist gut das ungewöhnliche dreidimensionale Netzwerk aus $[\text{InO}_6]$ Oktaedern zu erkennen. Dieses besteht aus untereinander kantenverknüpften $\frac{1}{\infty}[\text{In}_{12}\text{In}_2\text{O}_{10}]$ Einheiten entlang der b -Achse. Untereinander sind diese $\frac{1}{\infty}[\text{In}_4\text{O}_{10}]$ Einheiten eckenverknüpft über O1, so dass sich voneinander isolierte Kavitäten entlang $[010]$ bilden. Die Koordination der beiden kristallographisch unterscheidbaren Indiumatome In1 und In2, und deren Verknüpfung über O1 zeigt Abbildung 4.6. Die tetreadrische Koordination des Sauerstoffs O1 von Indium ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Dabei weichen die auftretenden Winkel zum Teil deutlich vom idealen Tetraederwinkel von 109.47° ab. Bemerkenswert ist, dass O1 nur an der $\frac{3}{\infty}[\text{In}_4\text{O}_8]$ Teilstruktur beteiligt ist und nicht an Vanadium koordiniert. In den Hohlräumen befinden sich die magnetischen Vanadium(IV) Ionen, welche über O2, O3 und O4 an das $\frac{3}{\infty}[\text{In}_4\text{O}_8]$ Netzwerk binden. Die Vanadium Atome sind fünffach koordiniert von Sauerstoff, wobei über O5 eine Eckenverknüpfung dieser trigonalen Bipyramiden zu Ketten entlang $[010]$ besteht. Dabei beinhaltet jeder Zwischenraum innerhalb des $\frac{3}{\infty}[\text{In}_4\text{O}_8]$ Netzwerks gerade zwei sich versetzt gegenüberliegende $\frac{1}{\infty}[\text{VO}_3\text{O}_{5/2}]$ Ketten, wie in Abbildung 4.8 zu erkennen ist.

Betrachtet man die verbrückenden Sauerstoffatome der Sorte O5, so ergibt sich eine Erhöhung der Koordinationszahl auf 5+1 für das jeweils benachbarte Vanadium der gegenüberliegenden Seite. Dies ist recht ungewöhnlich für Vanadium-Übergangsmetalloxide, bei denen zumeist eine quadratisch-pyramidale Sauerstoff Koordination vorgefunden wird [162]. Zwei sich gegenüberliegende $\frac{1}{\infty}[\text{VO}_4]$ Ketten bilden bei dieser Betrachtungsweise eine kantenverknüpfte Doppelkette, welche aufgrund der Anordnung der magnetischen Vanadium(IV)atome als (magnetische) "Zick-Zack-Kette" bezeichnet werden kann. Die Konstruktion dieser Doppel-, oder "Zick-Zack Kette" $\frac{1}{\infty}[\{\text{O}_3\text{V}(\text{O}_5)_{3/3}\}_2]$ ist in Abbildung 4.8 gezeigt. Durch die gestrichelte Linie ist dort der zusätzliche V-O5 Abstand gekennzeichnet, durch welchen sich die 5+1-fache Koordination

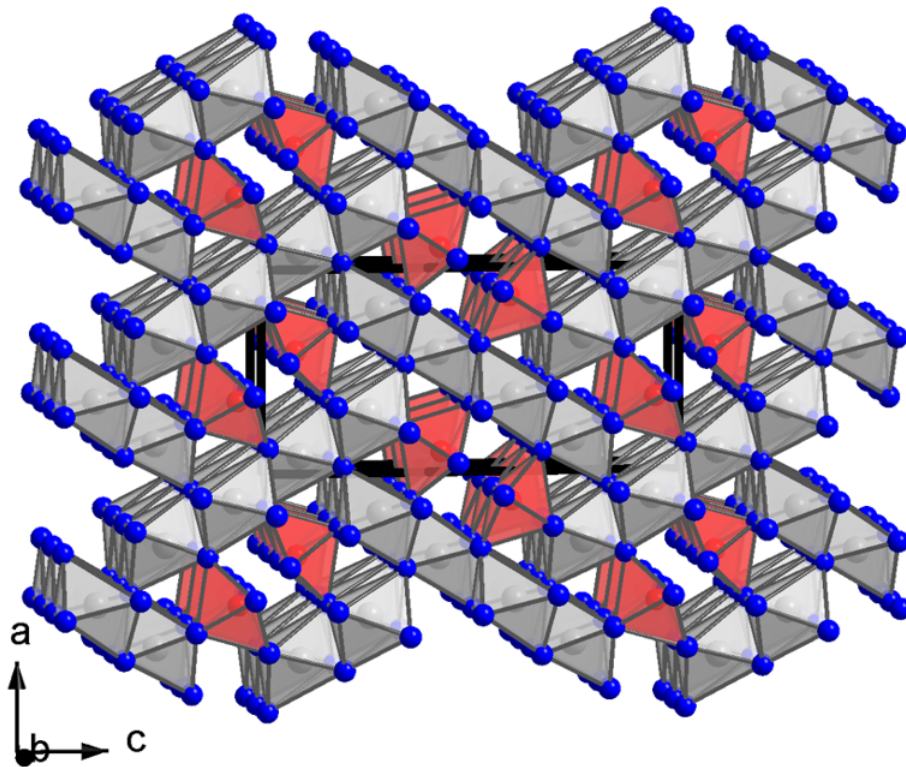


Abbildung 4.5: Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von In_2VO_5 bei Raumtemperatur. Die durchgezogenen Linien stellen die Elementarzelle dar. Bei den grauen Polyedern handelt es sich um $[\text{InO}_6]$ Oktaeder, $[\text{VO}_5]$ Einheiten sind als rote trigonale Bipyramiden gezeichnet.

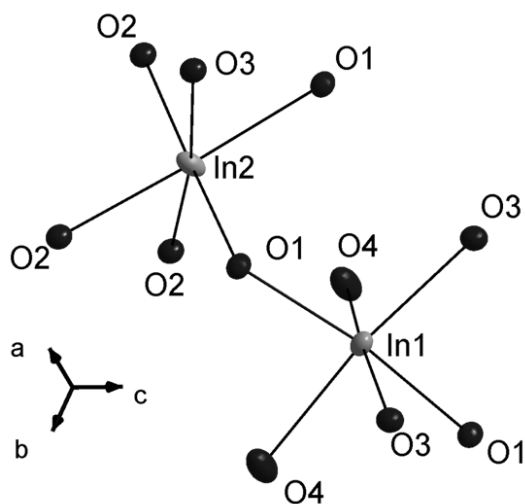


Abbildung 4.6: Koordinationspolyeder der beiden kristallographisch inäquivalenten Indiumatome In1 und In2 in In_2VO_5 mit Darstellung der Schwingungsellipsoide (75 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die beiden Oktaeder $[\text{In1O}_6]$ und $[\text{In2O}_6]$ liegen eckenverknüpft über O1 vor. Interatomare Abstände und Winkel finden sich in Tabelle 4.1.

Tabelle 4.1: Interatomare Abstände und Winkel der $[\text{InO}_6]$ Polyeder in In_2VO_5 bei Raumtemperatur.

$\text{In1-O1} = 2.100(3) \text{ \AA}$	$\text{In1-O1}^i = 2.152(2) \text{ \AA}$
$\text{In1-O3} = 2.194(2) \text{ \AA}$	$\text{In2-O2}^{iii} = 2.190(2) \text{ \AA}$
$\text{In1-O4} = 2.242(2) \text{ \AA}$	$\text{In2-O3} = 2.204(3) \text{ \AA}$
$\text{In2-O1} = 2.232(2) \text{ \AA}$	$\text{In2-O2}^{vi} = 2.212(1) \text{ \AA}$
$\angle(\text{O2-In2-O2}^v) = 103.29(1)^\circ$	$\angle(\text{O2-In2-O2}^{iii}) = 80.30(2)^\circ$
$\angle(\text{O2}^v\text{-In2-O1}^{vi}) = 175.80(1)^\circ$	$\angle(\text{O2}^{iii}\text{-In2-O1}) = 103.87(2)^\circ$
$\angle(\text{O3-In2-O1}) = 80.42(2)^\circ$	$\angle(\text{O2-In2-O3}) = 95.39(3)^\circ$
$\angle(\text{O4}^{iv}\text{-In1-O3}^{ii}) = 170.77(1)^\circ$	$\angle(\text{O4}^{iii}\text{-In1-O1}^i) = 88.59(6)^\circ$
$\angle(\text{O4}^{iii}\text{-In1-O1}) = 83.48(3)^\circ$	$\angle(\text{O1}^i\text{-In1-O3}^i) = 82.45^\circ$
$\angle(\text{O1-In1-O3}^i) = 104.97(2)^\circ$	

i $-0.5+x, 1.5-y, 0.5-z$; ii $-0.5+x, 0.5-y, 0.5-z$; iii $-2-x, 0.5+y, -z$
 iv $-2-x, 1.5+y, -z$; v $x, 1+y, z$; vi $x, 1+y, z$

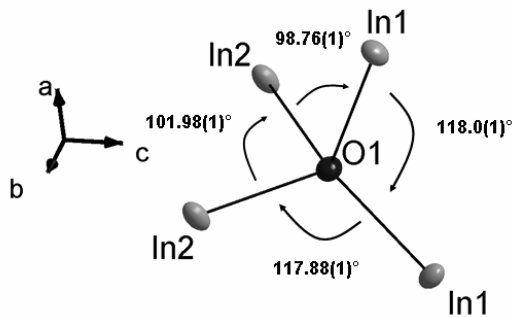


Abbildung 4.7: Tetraedrische Koordination des Sauerstoffs O1 von Indium in In_2VO_5 mit Darstellung der Schwingungsellipsoide. (75 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die angegebenen Winkel beziehen sich auf die Struktur bei Raumtemperatur.

ergibt. Hierbei ist zu beachten, dass der besprochene Abstand Vanadium-O5 zwischen zwei Ketten (in Abb. 4.8 gestrichelt dargestellt) mit $2.269(4) \text{ \AA}$ weitaus grösser ist als typische Vanadium-Sauerstoff Abstände in Festkörpern, bzw. als die Summe der Ionenradien von 2.08 \AA [86]. Trotzdem wird der Sauerstoff O5 sicherlich einen Einfluss auf die elektronische Struktur des benachbarten V^{4+} Ions haben, sodass eine Beschreibung als Doppelkette sinnvoll ist. Die Sauerstoff-Koordination der Vanadium Atome ist zusammen mit den interatomaren Abständen und Winkeln in Abbildung 4.9 gezeigt.

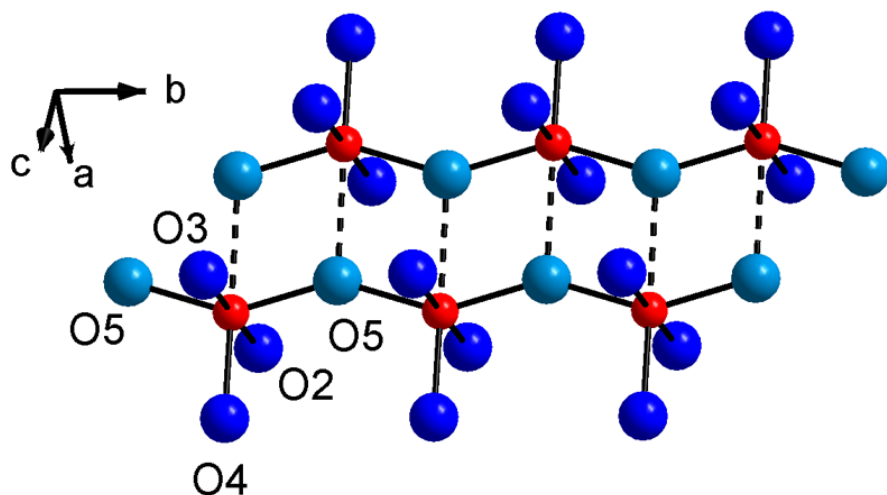


Abbildung 4.8: Ansicht der ${}^1_{\infty}[\text{VO}_5]$ Zick-Zack Ketten in In_2VO_5 . Die ungepaarten $3d^1$ Elektronen der V^{4+} Ionen (rot) können mittels Superaustausch über die p-Elektronen der Sauerstoffe (blau) sowohl entlang einer Kette als auch zwischen den Ketten wechselwirken.

Abbildung 4.9: Koordinationspolyeder der Vanadium(IV)atome in In_2VO_5 mit Darstellung der Schwingungsellipsoide (75 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Interatomare Abstände und Winkel:

V-O4	1.781(4) Å
V-O5	1.812(1) Å (entlang b)
V-O5 ⁱ	2.269(4) Å (gestrichelt)
V-O2	2.019(4) Å
V-O3	2.045(4) Å

$\angle(\text{O5-V-O5})$	146.51(1)°
$\angle(\text{O5-V-O4})$	106.76(9)°
$\angle(\text{O5-V-O3})$	89.38(9)°
$\angle(\text{O5-V-O2})$	90.43(9)°

ⁱ $-1-x, 0.5+y, -z$

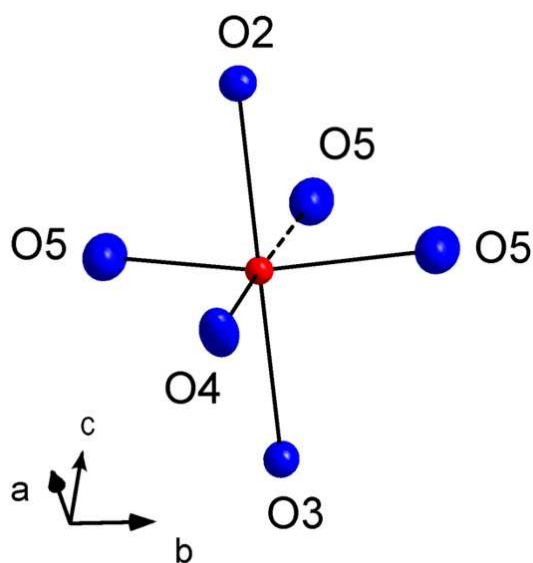


Tabelle 4.2: Kristallographische Daten für In₂VO₅ bei Raumtemperatur und T = 100 K.

	<u>T = 293 K</u>	<u>T = 100 K</u>
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 59)	<i>Pnma</i> (Nr. 59)
Gitterkonstanten	$a = 7.251(1) \text{ \AA}$ $b = 3.4690(7) \text{ \AA}$ $c = 14.877(3) \text{ \AA}$	$a = 7.246(1) \text{ \AA}$ $b = 3.4668(7) \text{ \AA}$ $c = 14.859(3) \text{ \AA}$
Volumen	$374.2(1) \text{ \AA}^3$	$373.3(1) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten/Elementarzelle	4	4
F(000)	644	644
linearer Absorptionskoeffizient	14.56 mm^{-1}	14.60 mm^{-1}
Kristallform / Farbe:	Nadeln / schwarz-grau schimmernd	
Diffraktometer	IPDS II (Fa. Stoe & Cie)	
Messbereich	$\theta_{\max} = 29.54^\circ$ $h = -9 \rightarrow 9$ $k = -4 \rightarrow 4$ $l = -19 \rightarrow 18$	$\theta_{\max} = 29.56^\circ$ $h = -9 \rightarrow 9$ $k = -4 \rightarrow 4$ $l = -19 \rightarrow 19$
gemessene Reflexe	3114	3093
symmetrieunabhängige Reflexe	599	597
Reflexe $> 2\sigma(I)$	531	544
Programme	SHELXS-97 [56], SHELXL-97 [57]	
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Shape [58], X-Red [59]	
Lösungsverfahren	direkte Methoden	
Parameterverfeinerung	full-matrix least squares	
Anzahl freier Parameter	50	50
R(int)	0.0450	0.0413
R1	0.0211 für $F_0 > 4\sigma(F_0)$ 0.0252 für alle Daten	0.0252 für $F_0 > 4\sigma(F_0)$ 0.0287 für alle Daten
wR2	0.0508	0.0621
GOOF	1.022	1.056
Restelektronendichte	$\Delta\rho_{\max} = 1.245 \text{ e/\AA}^3$ $\Delta\rho_{\min} = -1.529 \text{ e/\AA}^3$	$\Delta\rho_{\max} = 1.519 \text{ e/\AA}^3$ $\Delta\rho_{\min} = -1.749 \text{ e/\AA}^3$
Extinktionskoeffizient	0.0149(7)	0.0084(8)
CSD Nr.	417999 ⁱ	418000 ⁱ

ⁱ Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Tabelle 4.3: Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eff} in \AA^2 von In_2VO_5 bei Raumtemperatur und $T = 100$ K aus Einkristallstrukturanalyse.

<u>T = 293 K</u>					
Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
In1	$4c$	0.33176(4)	3/4	0.23751(2)	0.0093(1)
In2	$4c$	0.09824(4)	1/4	0.08422(2)	0.0096(1)
V	$4c$	0.11068(9)	1/4	0.42325(4)	0.0066(2)
O1	$4c$	0.0622(3)	3/4	0.1770(2)	0.0098(7)
O2	$4c$	0.3453(3)	1/4	0.4962(2)	0.0083(6)
O3	$4c$	0.3713(4)	1/4	0.1493(2)	0.0100(7)
O4	$4c$	0.2430(4)	1/4	0.3226(2)	0.0151(8)
O5	$4c$	0.0704(4)	3/4	0.4523(2)	0.0178(8)

<u>T = 100 K</u>					
Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
In1	$4c$	0.66895(5)	1/4	0.26255(3)	0.0081(2)
In2	$4c$	0.90207(5)	3/4	0.41580(2)	0.0080(1)
V	$4c$	0.8899(1)	3/4	0.07656(5)	0.0061(2)
O1	$4c$	0.9384(5)	1/4	0.3234(2)	0.0085(7)
O2	$4c$	0.8456(4)	1/4	0.5041(2)	0.0069(6)
O3	$4c$	0.6290(5)	3/4	0.3510(2)	0.0087(6)
O4	$4c$	0.7574(5)	3/4	0.1774(2)	0.0119(8)
O5	$4c$	0.9307(5)	1/4	0.0475(3)	0.0160(9)

Tabelle 4.4: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsfaktoren U_{ij} in \AA^2 von In₂VO₅ bei Raumtemperatur und T = 100 K

<u>T = 293 K</u>				
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}
In1	0.0077(1)	0.0078(2)	0.0085(2)	0.00265(9)
In2	0.0109(2)	0.0057(2)	0.0082(2)	0.00361(8)
V	0.0051(3)	0.0051(3)	0.0054(3)	0.0002(2)
O1	0.006(1)	0.010(1)	0.008(1)	0.0004(9)
O2	0.007(1)	0.009(1)	0.009(1)	0.0000(9)
O3	0.008(1)	0.008(1)	0.010(1)	0.0005(9)
O4	0.021(2)	0.010(1)	0.010(1)	0.002(1)
O5	0.015(1)	0.012(1)	0.021(2)	0.004(1)

<u>T = 100 K</u>				
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}
In1	0.0068(2)	0.0071(2)	0.0079(2)	0.0022(1)
In2	0.0085(2)	0.0053(2)	0.0076(2)	0.0026(1)
V	0.0045(4)	0.0053(4)	0.0060(4)	0.0004(3)
O1	0.007(2)	0.009(2)	0.008(2)	0.002(1)
O2	0.006(2)	0.008(1)	0.007(2)	0.0003(1)
O3	0.007(2)	0.009(1)	0.008(2)	0.0001(1)
O4	0.014(2)	0.010(2)	0.009(2)	0.002(1)
O5	0.015(2)	0.016(2)	0.018(2)	0.005(1)

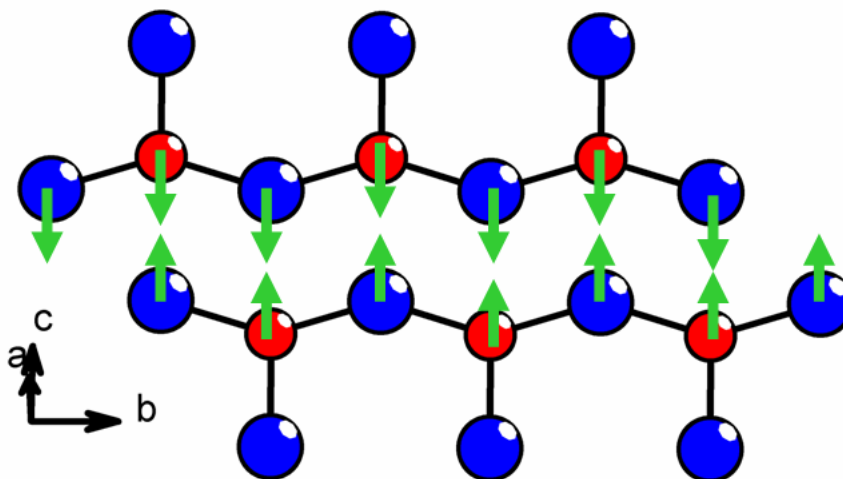


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der bei tiefen Temperaturen (100 K) einsetzenden Verzerrung in In_2VO_5 . Rote Kugeln stellen Vanadium Atome dar, Sauerstoff Atome sind als blaue Kugeln gezeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Sauerstoffatome O5 und O4 gezeigt. Die anisotrope Kompressibilität hat ein Aufeinanderzurücken der $\frac{1}{\infty}[\{\text{O}_3\text{V}(\text{O}5)_{3/3}\}_2]$ Ketten um 1.5 pm zur Folge, angedeutet durch die grünen Pfeile. Dies wiederum bewirkt eine Änderung der magnetischen Wechselwirkungen der $S = 1/2 \text{ V}^{4+}$ Ionen entlang der Ketten bzw. zwischen den Ketten. Die magnetischen Eigenschaften werden in Abschnitt 4.2.4 ausführlich besprochen.

4.2.3.2 Kristallstruktur bei tiefen Temperaturen

Um das Verhalten der Kristallstruktur von In_2VO_5 bei tiefen Temperaturen zu studieren, wurde eine Einkristallstrukturuntersuchung bei 100 K durchgeführt. Hierbei wurde kein struktureller Übergang beobachtet, es erfolgt jedoch eine kleine anisotrope Verzerrung der Struktur, welche sich als entscheidend für die physikalischen Eigenschaften der Verbindung erweist. Einen Überblick über die Änderung ausgewählter interatomarer Abstände gibt Tabelle 4.5. Der entscheidende Effekt der bei tiefen Temperaturen einsetzenden Verzerrung ist in Abbildung 4.10 schematisch dargestellt. Auch wenn der Strukturtyp bei tiefen Temperaturen erhalten bleibt, so bewirkt die Anisotropie der Gitterkonstanten ein Aufeinanderzurücken der beiden Vanadium-Sauerstoff Ketten einer Doppelkette um 1.5 pm. Anders ausgedrückt ändert sich der Abstand der Vanadium Atome entlang einer Kette kaum, der Vanadium-Vanadium Abstand zwischen den Strängen einer Doppel- oder Zick-Zack Kette dagegen etwa fünfmal so stark.

Der Temperaturverlauf der Gitterkonstanten wurde mittels Röntgenpulverdiffraktion von Raumtemperatur bis 25 K ermittelt. Auch bei diesen tiefen Temperaturen konnte keine Phasenumwandlung beobachtet werden, welche sich durch eine qualitative Änderung der Diffraktogram-

Tabelle 4.5: Ausgewählte interatomare Abstände in Å für In₂VO₅ bei Raumtemperatur und 100 K, bestimmt aus Einkristalldiffraktion.

	293 K	100 K
In-O	2.100(3) - 2.240(2)	2.101(4) - 2.238(2)
V-O4	1.781(4)	1.782(4)
V-O5 ⁱ	1.812(1)	1.811(1)
V-O5 ⁱⁱ	1.812(1)	1.811(1)
V-O2	2.019(4)	2.016(4)
V-O3 ⁱⁱⁱ	2.045(4)	2.039(4)
V-O5 ⁱⁱⁱ	2.269(4)	2.254(5)
V-V	3.286(1) ^{a)}	3.276(1) ^{a)}
	3.469(1) ^{b)}	3.467(1) ^{b)}
ⁱ -x+1, -y+1, -z+1 ⁱⁱ -x+1, -y, -z+1 ⁱⁱⁱ x-1, y, z		
^{a)} "Sprossen" ^{b)} "Holme"		

me äussern würde. Ein typisches Röntgendiffraktogramm welches zur Bestimmung der Gitterkonstanten bei tiefen Temperaturen benutzt wurde zeigt Abbildung 4.11. Abbildung 4.12 zeigt die aus den Diffraktogrammen erhaltenen Gitterkonstanten a, b, c und das Zellvolumen V . Dieses nimmt bis etwa 50 K stetig ab, unterhalb dieser Temperatur ist ein leichter Anstieg zu beobachten. Ob es sich hierbei um einen intrinsischen Effekt handelt, lässt sich aufgrund der limitierten Genauigkeit des Experiments allerdings schwer ermitteln. Die c -Achse zeigt einen typischen Temperaturverlauf und läuft ab etwa 50 K auf einen festen Wert. Im Gegensatz dazu durchlaufen die a -Achse und die b -Achse ein Minimum bei etwa 150 K, um zu tieferen Temperaturen hin wieder anzusteigen. Im folgenden soll von den physikalischen Eigenschaften von In₂VO₅ berichtet werden, wobei sich ein interessantes Wechselspiel mit der durch Einkristall- und Pulverbeugung belegten graduellen strukturellen Änderungen zeigen wird.

4.2.4 Magnetische Messungen

Die statische magnetische Suszeptibilität wurde im Rahmen dieser Arbeit an einem Pulverpressling in einem Feld von 1 T im field-cooled (FC) und zero-field-cooled (ZFC) Modus, sowie in einem Feld von 14 T im ZFC Modus gemessen. Bei einer FC Messung wird die Probe in einem externen magnetischen Feld zunächst abgekühlt, die Messung der Magnetisierung erfolgt mit angelegtem Feld beim Aufheizen. Im ZFC Modus wird die Probe dagegen zuerst ohne äusseres Feld abgekühlt. Erst wenn die Basistemperatur erreicht ist wird das externe Feld angeschaltet und dann ebenfalls beim Aufheizen gemessen. Abbildung 4.13 zeigt den Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ sowie ihrer Inversen $\chi^{-1}(T)$. Von Raumtemperatur bis etwa 120 K zeigt sich ein Curie-Weiss artiges Verhalten $\chi(T) = C/(T-\Theta_W)$, wobei ein Fit an die Daten (rote Linie) eine Curie-Weiss Konstante von $C = 0.385$ emu K/mol ergibt. Dieser Wert entspricht in etwa dem von unkorrelierten $S = 1/2$ Momenten mit einem g-Faktor $g = 2$. Extrapolation dieses Kurvenverlaufs ergibt eine positive Weiss-Temperatur $\Theta_W \sim +15$ K, welche auf ferromagnetische Wechselwirkungen der V⁴⁺ $S = 1/2$ Momente hindeutet.

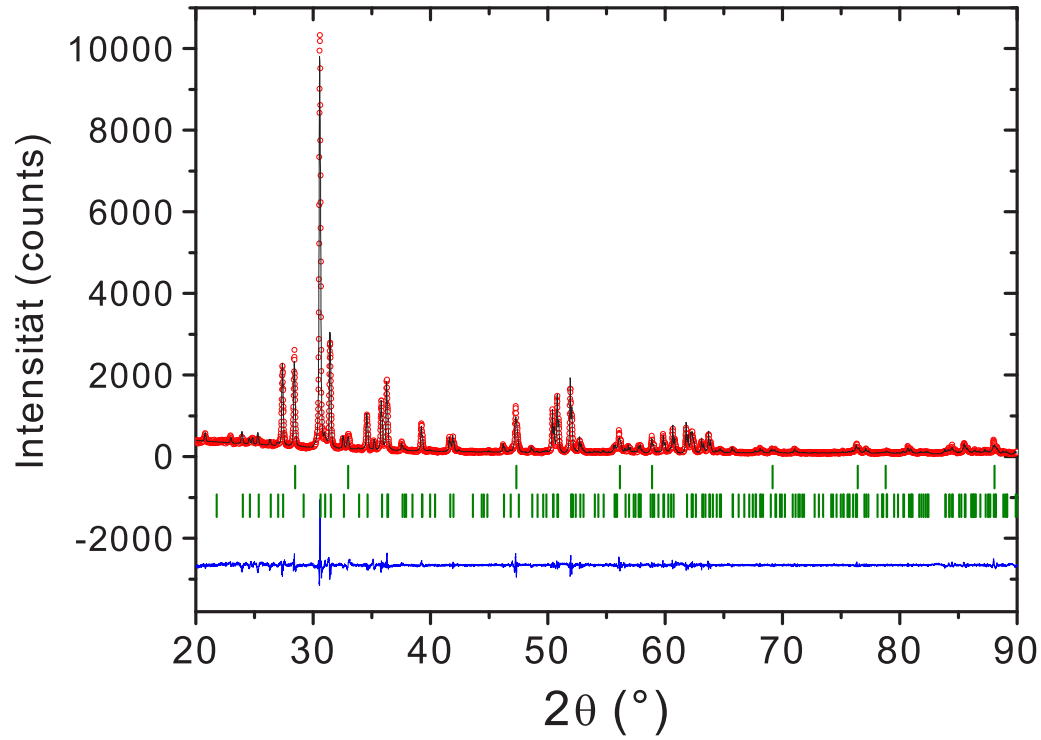


Abbildung 4.11: Typisches Pulverdiffraktogramm von In_2VO_5 , gemessen mit $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung in Reflexionsgeometrie auf einem Siemens D5000 Diffraktometer (II. Physikalisches Institut) mit selbstgebaute ^3He Kryostaten zur Tieftemperaturmessung. Der Aufbau des Kryostaten lässt eine Messung erst ab einem Beugungswinkel von $2\theta = 20^\circ$ zu. Die obere Reihe der grünen Balken gibt die erwarteten Lagen der Bragg Reflexe von Silizium wieder, welches als interner Standard benutzt wurde. Darunter finden sich die Bragg Peaks der Hauptphase In_2VO_5 . Die roten Punkte stellen die Messpunkte dar, die schwarze Linie einen LeBail Fit an die Daten und die blaue Linie unten die Differenz zwischen beiden. Verfeinerungsparameter für die abgebildete Messung bei $T = 290 \text{ K}$ sind $\chi^2 = 2.96$ und $R_{\text{Bragg}} = 1.39$.

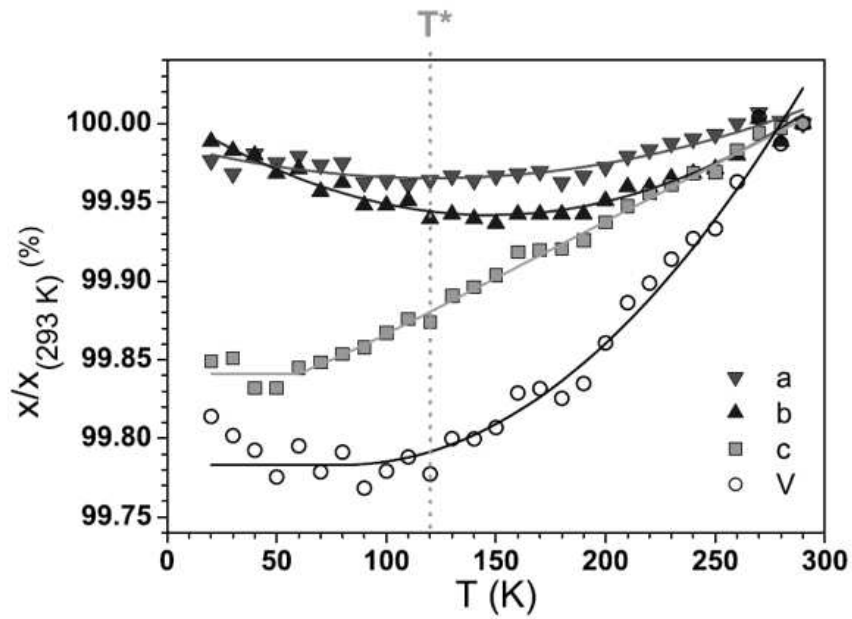


Abbildung 4.12: Temperaturverlauf der Gitterparameter von In_2VO_5 , bestimmt aus Le-Bail Fits an Pulverdiffraktionsdaten. Das Zellvolumen zeigt einen typischen Verlauf bis etwa 50 K. Auch die c -Achse zeigt einen zu erwartenden Verlauf. Bis etwa 50 K komprimiert sich diese gleichmässig und fällt dann auf einen konstanten Wert. Auffallend ist der Verlauf der Gitterparameter a und b . Diese durchlaufen bei etwa 120 K, der mit T^* markierten Temperatur, ein Minimum, um dann wieder anzusteigen. Dieser Effekt ist für die b -Achse besonders ausgeprägt und hat die in Abbildung 4.10 veranschaulichte Verzerrung der Vanadium-Sauerstoff-Ketten zur Folge.

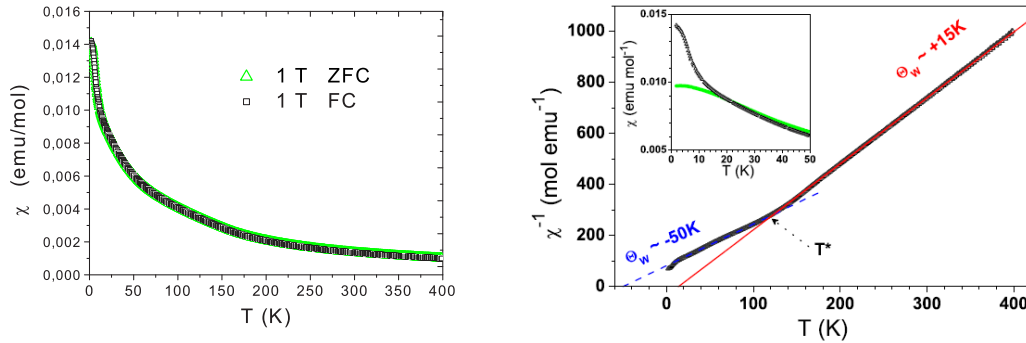


Abbildung 4.13:

Links: Magnetische Suszeptibilität von In_2VO_5 in einem äusseren Feld von 1 T, gemessen im FC (schwarz) und ZFC (grün) Modus. Es ist kein Unterschied zwischen beiden Messungen zu erkennen.

Rechts: Inverse magnetische Suszeptibilität von In_2VO_5 in einem Magnetfeld von 1 T. Die rote und die gestrichelte blaue Linie stellen einen Fit an ein Curie-Weiss Gesetz mit ferromagnetischer ($\Theta_W \sim +15$ K) bzw. antiferromagnetischer ($\Theta_W \sim -50$ K) Austauschwechselwirkung dar. Das Inset zeigt den Tieftemperaturteil der $\chi(T)$ Messungen (ZFC) in einem Feld von 1 T (schwarz) und 14 T (grün). (Messung von Nils Hollmann, II. Physikalisches Institut Universität zu Köln)

Unterhalb von etwa 120 K ändert sich das magnetische Verhalten von In_2VO_5 grundlegend, wie aus der Messung der Suszeptibilität eindeutig hervorgeht (Abb. 4.13). Die inverse Suszeptibilität $\chi^{-1}(T)$ weist einen Knick bei der Temperatur $T = T^*$ auf, unterhalb welcher die Gitterkonstanten a und b eine negative thermische Ausdehnung zeigen. Eine lineare Extrapolation der Messkurve ergibt eine negative Weiss-Temperatur von $\Theta_W \sim -50$ K, d.h. dass unterhalb der charakteristischen Temperatur T^* eine antiferromagnetische Kopplung der $\text{V}^{4+} S = 1/2$ Ionen vorliegt. Die höhere Curie-Konstante von $C = 0.615$ emu K/mol weist ausserdem auf stärkere elektronische Korrelationen im Tieftemperaturbereich hin. Die oben besprochene geringfügige Verzerrung der magnetischen Teilstruktur von In_2VO_5 ist also offenbar von einem Übergang von ferromagnetischer zu antiferromagnetischer Wechselwirkung begleitet.

Messungen der Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 4.14 gezeigt. Obwohl die Suszeptibilitätsmessungen eindeutig auf ferromagnetische Wechselwirkungen oberhalb von ~ 120 K schliessen lassen, zeigte sich bei keiner der $M(H)$ Messungen eine Hysterese. Stattdessen beobachtet man einen linearen Verlauf aller Kurven oberhalb von $T = 1.9$ K. Selbst bei den höchsten erreichbaren Feldern von 14 T ist keine Sättigung zu erkennen. Der nichtlineare Verlauf bei kleinen Feldern und $T = 1.9$ K könnte durch die Anwesenheit von weniger als $\sim 2\%$ paramagnetischer Verunreinigungen verursacht sein. Alternativ wäre hier die Ausbildung einer Spin Glass artigen Phase denkbar. Dieser Punkt wird in Abschnitt 4.2.9 noch ausführlicher erörtert. Die linke Seite der Abbildung 4.14 zeigt eine Auftragung der Daten gegen die dimensionslose Grösse $\mu_B H / k_B T$ im Vergleich mit einer Brillouin-Funktion für nicht-wechselwirkende $S = 1/2$ Momente. Für Temperaturen oberhalb

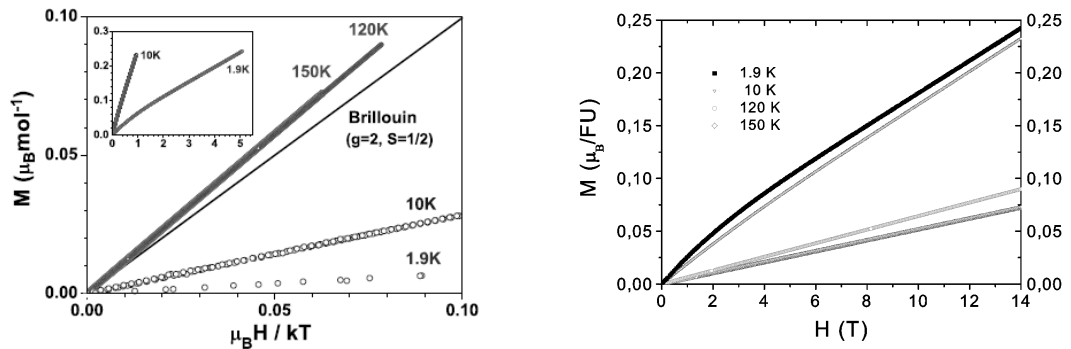


Abbildung 4.14:

Links: Magnetisierungsmessungen von In_2VO_5 bei verschiedenen Temperaturen, aufgetragen gegen die dimensionslose Grösse $\mu_B H / k_B T$. Zum Vergleich ist die Brillouin-Funktion für ein $S = 1/2$ System mit $g = 2$ angegeben.

Rechts: Magnetisierungsmessungen von In_2VO_5 bei verschiedenen Temperaturen, aufgetragen gegen das äussere Feld. Bis auf die Messung bei 1.9 K zeigen alle Kurven einen linearen Verlauf, eine Sättigung ist bis zu dem höchsten Feld von 14 T nicht zu erkennen. (Messungen von Nils Hollmann, II. Physik Uni Köln.)

$T^* = 120 \text{ K}$ ergibt sich eine grössere Steigung im Vergleich zur Brillouin-Funktion, bei Temperaturen unterhalb T^* ist die Steigung kleiner. Dieses Verhalten belegt, ebenso wie die $\chi(T)$ Messungen, den Übergang von ferro- zu antiferromagnetischer Wechselwirkung in In_2VO_5 .

4.2.5 Spezifische Wärme von In_2VO_5

Um die Natur des Übergangs von ferromagnetischer zu antiferromagnetischer Wechselwirkung bei $T = T^*$ genauer zu untersuchen, wurde die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von In_2VO_5 an einem gesinterten Pulverpressling gemessen. Die Phasenreinheit wurde nach dem Sintern mittels Röntgenpulverdiffraktion überprüft. Die am Institut für Werkstofforschung, Dresden, gemachte Messung ist in Abbildung 4.15 gezeigt. Dabei ist zu beachten, dass es sich um die Rohdaten handelt, welche nicht durch das Gewicht der Probe korrigiert sind. Die Absolutwerte in $\mu\text{J}/\text{K}$ geben also nicht die spezifische Wärme c_p von In_2VO_5 an, sondern die Wärmekapazität C_p der gesamten In_2VO_5 Probe unbestimmten Gewichts. Qualitative Aussagen lassen sich jedoch sofort an Abbildung 4.15 ablesen. Zunächst fällt die Abwesenheit einer ausgeprägten λ -Anomalie weder bei $T = T^*$, noch bei tieferen Temperaturen auf. Dies deutet darauf hin, dass In_2VO_5 keine langreichweite magnetische Ordnung in dem gemessenen Temperaturbereich aufweist. Im Bereich um 150 K ist ein leichter Knick in der Kurve erkennen, welcher auf starke magnetische Fluktuationen beim Übergang von ferro- zu antiferromagnetischer Wechselwirkung bei T^* hinweist. Im Inset der Abbildung 4.15 ist der Tieftemperaturbereich in der Auftragung C_p/T dargestellt. Hier zeigt sich eine kleine Anomalie bei etwa 5 K, welche auf das Auftreten von kurzreichweitiger magnetischer Ordnung, respektive die Bildung einer Spin Glas Phase bei tiefen Temperaturen hindeutet.

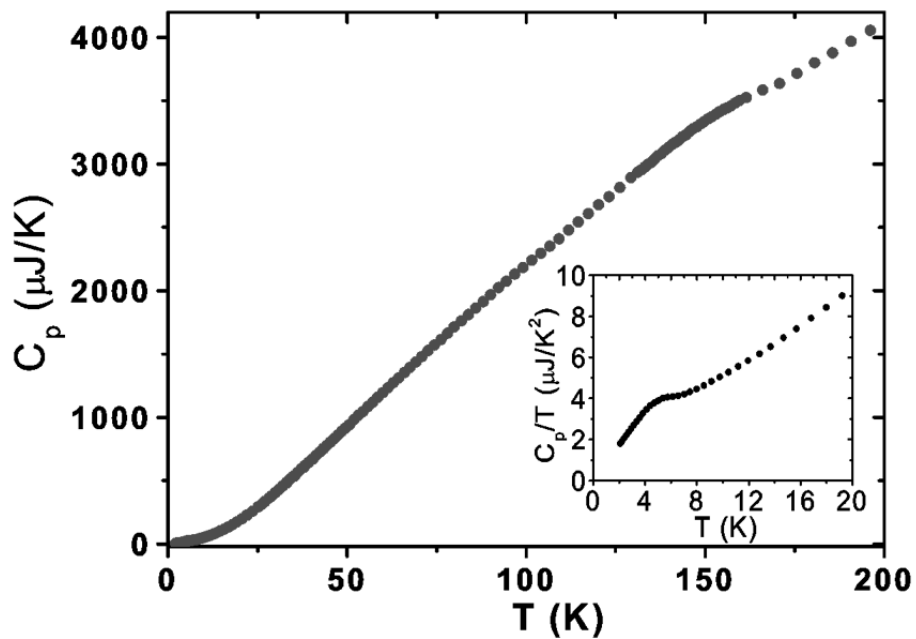


Abbildung 4.15: Temperaturverlauf der Wärmekapazität von In_2VO_5 . Die Messung zeigt nicht die spezifische Wärmekapazität c_p von In_2VO_5 , sondern die Wärmekapazität einer In_2VO_5 Probe unbestimmten Gewichts, sodass die Absolutwerte keine Aussagekraft besitzen. Das Inset zeigt den Tieftemperaturbereich in der Auftragung c_p/T , wobei eine kleine Anomalie bei $T = 5 \text{ K}$ zu erkennen ist.

(Messung von M. Yehia, Institut für Werkstofforschung (IFW), Dresden.)

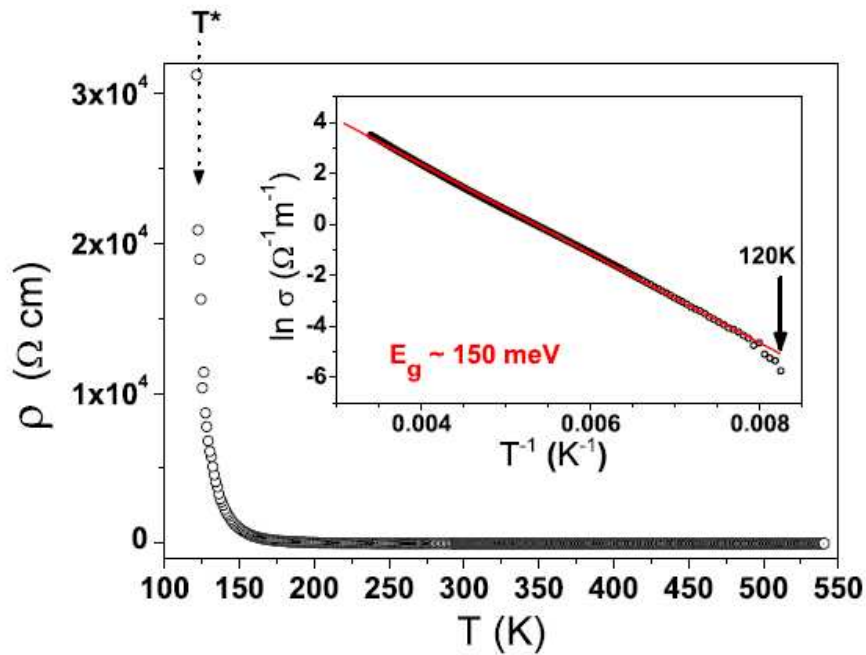


Abbildung 4.16: Temperaturverlauf des elektrischen Widerstands von In_2VO_5 . Das Inset zeigt eine Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma = 1/\rho$ gegen die inverse Temperatur zur Bestimmung der Energielücke E_g (roter linearer Fit).

4.2.6 Elektrische Leitfähigkeit

Der elektrische Widerstand von In_2VO_5 wurde an einem gesinterten Pulverpressling in einem Temperaturbereich von etwa 550 K bis circa 100 K gemessen, siehe Abbildung 4.16. Die Messung wurde nach der Standard Vier-Punkt Methode am II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln durchgeführt. Nach dem Sintern wurde die Phasenreinheit des Pellets mittels Pulverröntgendiffraktion überprüft.

Im Hochtemperaturbereich ändert sich der elektrische Widerstand von In_2VO_5 nur geringfügig. Insgesamt zeigt sich halbleitendes Verhalten von 550 K bis etwa 150 K, mit Absolutwerten im Ωcm Bereich ($\rho_{290\text{ K}} = 3.30\ \Omega\text{cm}$, $\rho_{550\text{ K}} = 2.66\ \Omega\text{cm}$). Dies ist besonders gut in der logarithmischen Auftragung der Leitfähigkeit $\sigma = 1/\rho$ gegen die inverse Temperatur T^{-1} zu erkennen, siehe Inset der Abbildung 4.16. Die Energielücke E_g lässt sich durch einen linearen Fit an diesen *Arrhenius Plot* gemäss $\rho \sim \exp\left(\frac{E_g}{k_B T}\right)$ abschätzen (rote Linie im Inset). Im gezeigten Temperaturbereich von 300 K bis ~ 120 K ergibt sich so ein Wert für die Energielücke E_g von nur etwa 150 meV. Bei tiefen Temperaturen ab ungefähr 150 K steigt der Widerstand dann sprunghaft um vier Größenordnungen auf $3 \cdot 10^4\ \Omega\text{cm}$ bei $T^* \sim 120$ K an. In_2VO_5 zeigt also einen Übergang von halbleitendem, eher itinerantem Verhalten in eine isolierende Phase, bei der die Ladungsträger stark lokalisiert sind. Die gezeigten strukturellen, magnetischen und elektronischen Anomalien von In_2VO_5 finden alle bei der charakteristischen Temperatur $T = T^*$ statt, sie stehen also offenbar in engem Zusammenhang zueinander.

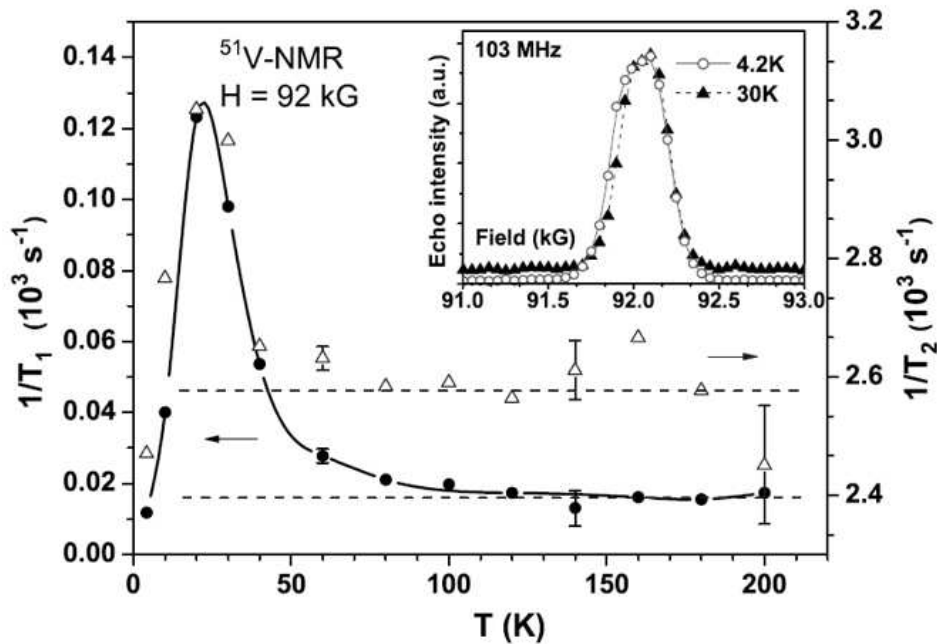


Abbildung 4.17: Temperaturabhängigkeit der inversen Spin-Spin Relaxationzeit $1/T_2$ und der inversen Spin-Gitter Relaxationszeit $1/T_1$ von In_2VO_5 , bestimmt aus ^{51}V NMR Messungen. Im Inset sind ^{51}V NMR Signale bei einer Frequenz von 103 MHz bei zwei Temperaturen gezeigt. Die Linien stellen Fits an die Daten durch Gaußkurven dar. (Gemessen am IFW Dresden)

4.2.7 Festkörper-NMR Messungen

Um ein tieferes Verständnis der oben besprochenen physikalischen Eigenschaften von In_2VO_5 zu bekommen, wurden am Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung IFW in Dresden in Zusammenarbeit mit Dr. Vladislav Kataev NMR und ESR Messungen an Pulverproben vorgenommen.

^{51}V NMR an In_2VO_5 wurde bei einer Frequenz von 103 MHz im Temperaturbereich von 4.2 K bis 200 K gemessen. Im Inset der Abbildung 4.17 sind zwei typische Spektren bei 4.2 K und 30 K gezeigt. Der ^{51}V Kern trägt einen Spin $I = 5/2$ und besitzt ein nukleares Quadrupolmoment. Durch Wechselwirkung dieses Moments mit dem Kristallfeld sind neben der Hauptlinie $2I+1 = 6$ Satelliten zu erwarten, die im vorliegenden Fall jedoch nicht aufgelöst werden können, siehe Inset der Abbildung 4.17. Stattdessen beobachtet man nur den Hauptpeak, dessen Form und Position nahezu temperaturunabhängig sind und der sich durch eine einzelne Gaußfunktion beschreiben lässt. Bei der tiefsten Temperatur von 4.2 K lässt sich ein minimaler Shift zu kleineren Feldern und eine geringfügige Verbreiterung erkennen, wie in der Abbildung zu sehen ist (roter und schwarzer Fit). Im Gegensatz dazu zeigen die transversale (Spin-Spin-) Relaxationszeit $1/T_2$ und die longitudinale (Spin-Gitter-) Relaxationszeit $1/T_1$ eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, wie in Abbildung 4.17 gezeigt ist. Beide zeigen einen scharfen Anstieg bei etwa 20 K, um dann zu höheren Temperaturen hin abzuklingen. Die Spin-Spin Relaxationsrate $1/T_2$ geht bei ungefähr 70 K auf einen konstanten Wert zu, und zeigt bei

~ 150 K eine kleine Unregelmässigkeit. Die Spin-Gitter Relaxationsrate $1/T_1$ fällt stetig ab bis etwa 100 K und läuft dann in ein Plateau.

Der peakartige Anstieg der Relaxationsprozesse bei ~ 20 K lässt sich durch eine starke Abschwächung der magnetischen Fluktuationen der Vanadium Elektronen erklären. Schwingen diese mit einer Frequenz ω_{sf} , so induzieren sie am Vanadium-Kernspin ein magnetisches Feld h , welches zur Hyperfeinstruktur Aufspaltung führt [163]. Die transversale Komponente dieses Feldes trägt nach Slichter [164] zur longitudinalen Kernspin Relaxation T_1 bei:

$$T_1^{-1} = \frac{\gamma_N^2 h_{eff}^2}{[\omega_{sf}(1 + \omega_L^2/\omega_{sf}^2)]}$$

wobei γ_N das Gyromagnetische Verhältnis bezeichnet und ω_L die Larmor Präzessions Frequenz. Die Relaxation ist also maximal, wenn die Fluktuationen der Elektronen Spins gerade der NMR Frequenz entsprechen: $\omega_{sf} = \omega_L$. Sowohl für schneller als auch langsamer fluktuierende Elektronen Spins wird T_1^{-1} dagegen reduziert. Der Peak in T_1^{-1} bei $T_{SRO} \sim 20$ K legt daher den Übergang in eine magnetisch geordnete Phase, bzw. eine sehr schwach fluktuierende Phase nahe. Auch die totale transversale Relaxationsrate $1/T_2 = 1/T_2' + (1/T_2)_{sf}$ könnte neben des Beitrags der Kern-Spin-Spin Relaxation $1/T_2'$ einen Beitrag $(1/T_2)_{sf}$ durch magnetische Dipol Wechselwirkungen oder andere indirekte Wechselwirkungen erfahren.

Der Übergang in eine magnetisch langreichweitig geordnete Phase sollte allerdings von einer signifikanten Verbreiterung und einem Shift des NMR Signals begleitet sein. Da dies im vorliegenden Fall nicht der Fall ist, scheint es plausibel anzunehmen, dass unterhalb T_{SRO} nur eine kurzreichweitige, eventuell Glas-artige magnetische Ordnung realisiert wird. Dies wäre in Übereinstimmung mit den Messungen der spezifischen Wärme und der Magnetisierung, die keine offensichtlichen Ordnungsphänomene aufweisen.

Die longitudinale Spin-Gitter Relaxationsrate $1/T_1$ der Vanadium Kernspins mit den Elektronen Spins ist proportional zum Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität: $1/T_1 \propto T\chi''(\mathbf{q},\omega)$ [165]. Ein temperaturunabhängiges $1/T_1$ für $T > T^* \sim 120$ K bestätigt daher das Curie-Weiss artige Verhalten im statischen Limes der $\chi(T)$ Messungen (Abbildung 4.13). Auch die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands ist im Einklang mit dem Verlauf von $1/T_1$. Für alle gemessenen Temperaturen ist $\partial\rho(T)/\partial T < 0$, d.h. In₂VO₅ ist zumindest bis ~ 550 K nicht metallisch. In diesem Fall würde man eine lineare Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter Relaxation erwarten $1/T_1 \sim T$, was dem gemessenen Verlauf widerspricht [166].

4.2.8 Elektronen-Spin-Resonanz Messungen

Elektronen Spin Resonanz (ESR) Messungen wurden an einer Pulverprobe bei verschiedenen Frequenzen von $\nu = 9.5$ GHz, 230 GHz und 270 GHz durchgeführt. Dabei konnte ein Signal erst bei Temperaturen unterhalb von etwa 130 K detektiert werden. Bei der Messung bei 9.5 GHz ("X-Band") befindet sich die Probe in einem Hohlraumresonator, beim gemessenen Signal handelt es sich um die erste Ableitung der Mikrowellenabsorption $dP(H)/dH$. Zwei typische Messungen sind im Inset der Abbildung 4.18 zu sehen. Die Signalform lässt sich durch die Ableitung eines einzelnen Lorentzprofils beschreiben, wobei die Halbwertsbreite ΔH des Signals zunächst sehr gross ist. Zu tieferen Temperaturen hin fällt ΔH dann stark ab, um unterhalb von 40 K wieder leicht anzusteigen. Die Position des Resonanzfeldes H_{res} verschiebt sich auf ähnliche Weise bei tiefen Temperaturen zu kleineren Feldern, um dann unterhalb von ~ 40 K wieder leicht anzusteigen. Erstaunlicherweise verschwindet das ESR Signal bei

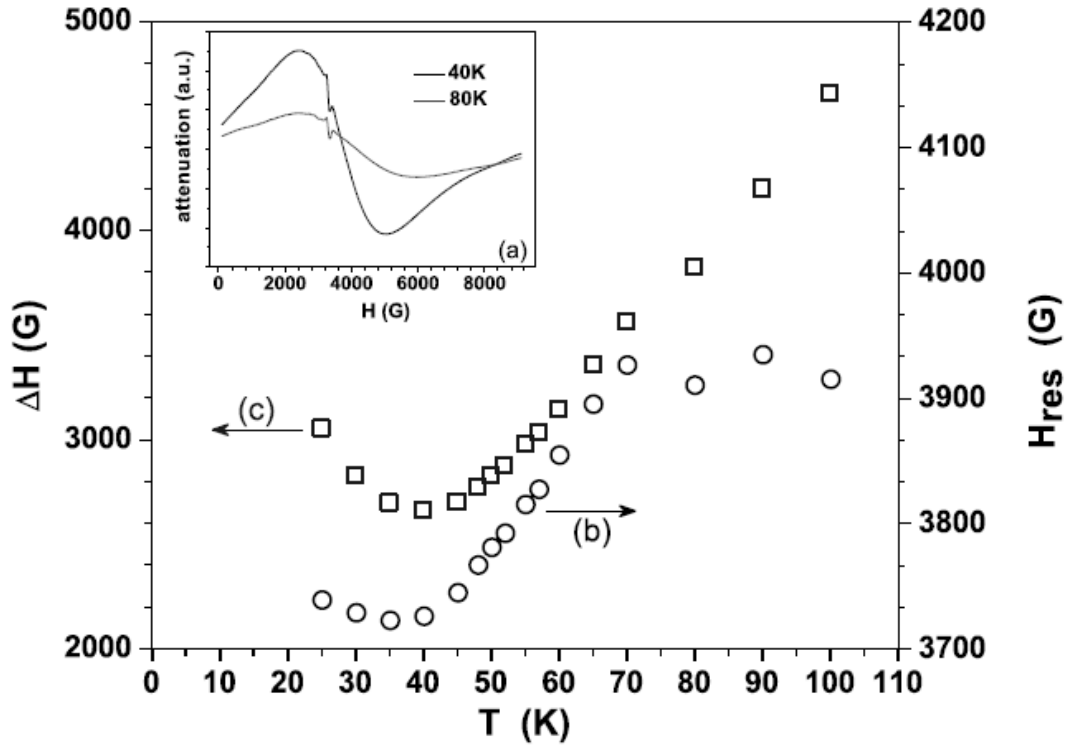


Abbildung 4.18: (a) Inset: Feld-Ableitung des ESR Signals bei zwei Temperaturen, gemessen bei 9.5 GHz ("X-Band"). Das kleine Signal in beiden Kurven lässt sich auf paramagnetische Verunreinigungen zurückführen. (b) und (c): Temperaturverlauf des Resonanzfeldes H_{res} und der Halbwertsbreite ΔH .

Temperaturen unterhalb von ~ 20 K wieder. Beide Temperaturverläufe sind in Abbildung 4.18 wiedergegeben.

Bei den Hochfrequenzmessungen wurde direkt die Transmission der Mikrowellenstrahlung durch die Probe als Funktion des äusseren Feldes gemessen. Ein typisches Spektrum bei $\nu = 230$ GHz ist im Inset der Abbildung 4.19 dargestellt. Neben der Hauptlinie beobachtet man ein weiteres, kleines Signal bei etwas kleineren Feldern, dementsprechend benötigt man zwei Lorentzkurven, um den gemessenen Verlauf anzupassen. Der Hauptteil der Abbildung zeigt die Frequenz-Feld Abhängigkeit $\nu(H)$ sowohl des Hauptsignals, als auch des kleinen Nebensignals ("Satellit"). Das Hauptsignal weist einen linearen $\nu(H)$ Verlauf auf, wobei die Extrapolation zu kleinen Frequenzen eine gute Übereinstimmung mit der X-Band Messung bei 9.5 GHz zeigt (rote Linie). Im Gegensatz dazu zeigt die $\nu(H)$ Kurve des kleineren Signals einen Offset von etwa ~ 100 GHz, was der Anregungslücke dieser Resonanz entspricht. Aus dem $\nu(H)$ Verlauf des Hauptsignals berechnet sich der g-Faktor zu $g = 1.95$, in guter Übereinstimmung mit Angular-Overlap-Model (AOM) Berechnungen, die einen gemittelten Wert $g_{av} = 1.94$ ergeben. Die Linienform entspricht bei allen gemessenen Frequenzen einer Lorentzkurve, was auf eine nur kleine Anisotropie des g-Faktors hindeutet. Auch dies ist in Übereinstimmung mit AOM Berechnungen.

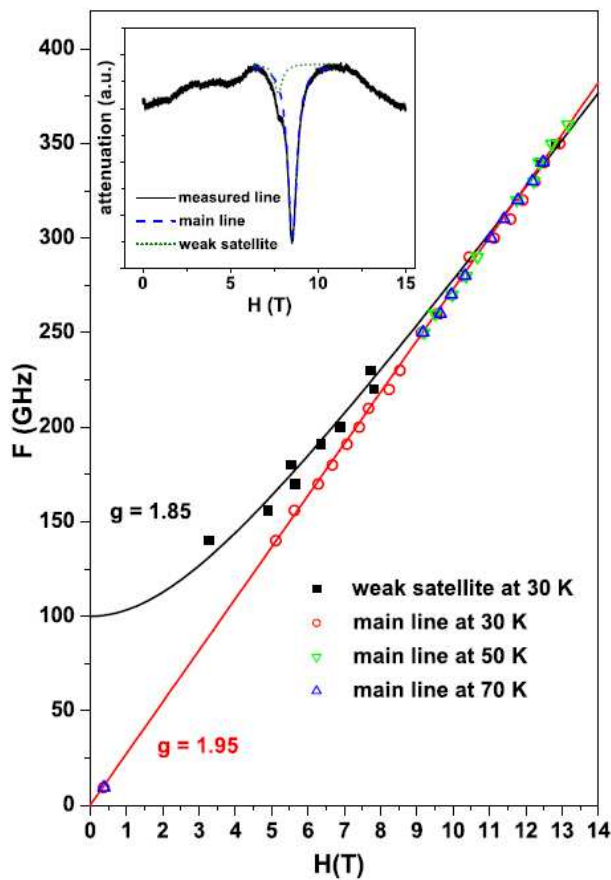


Abbildung 4.19: Das Inset zeigt ein typisches ESR Spektrum von In_2VO_5 bei $\nu = 230$ GHz. Neben dem Hauptsignal zeigt sich ein kleines Nebensignal bei etwas kleinerem Feld ("satellite"). Die blaue und die grüne gestrichelte Linie stellen einen Fit mit einer Lorentzkurve dar. Das Hauptbild zeigt die Frequenz dieser beiden Linien in Abhängigkeit vom äusseren Feld $\nu(H)$, aus der der g-Faktor zu 1.95 bzw. 1.85 berechnet werden kann.

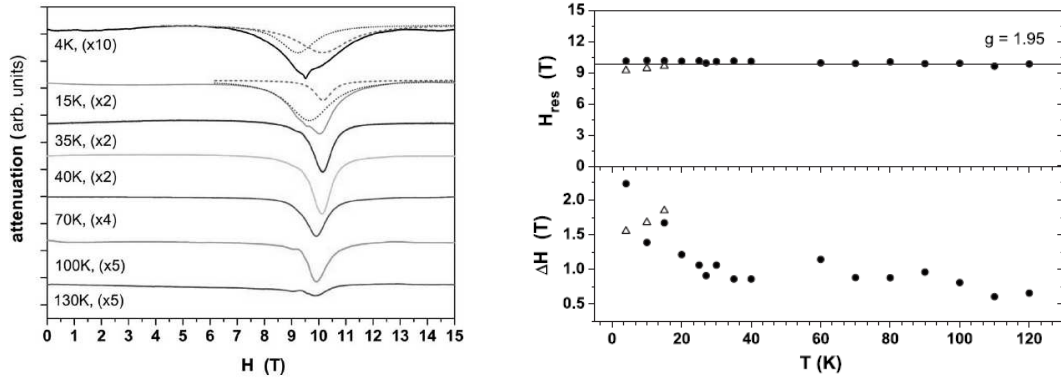


Abbildung 4.20:

Links: Temperaturabhängigkeit der ESR Spektren bei $\nu = 270$ GHz. Die gepunkteten und gestrichelten Lorentz Kurven machen die Aufspaltung der Spektren in einen paramagnetischen und einen antiferromagnetische Anteil unterhalb von 15 K deutlich.

Rechts: Temperaturabhängigkeit des Resonanzfeldes H_{res} und der Signalbreite ΔH . Die offenen Dreiecke zeigen die Werte der unterhalb von 15 K auftretenden zusätzlichen antiferromagnetischen Mode an.

Der Temperaturverlauf der ESR Spektren bei einer Frequenz von $\nu = 270$ GHz ist in Abbildung 4.20 (links) gezeigt. Bei dieser Frequenz verschwindet das kleine Satellitensignal im Hauptsignal, so dass eine Beschreibung mit einer einzigen Lorentz-Kurve zumindest bei den höheren Temperaturen möglich ist. Die Temperaturabhängigkeit des Resonanzfeldes H_{res} und der Halbwertsbreite des Signals ΔH sind im rechten Teil der Abbildung 4.20 aufgetragen. Während die Position des Resonanzfeldes H_{res} über den gesamten Temperaturbereich konstant bleibt, nimmt die ΔH zu tieferen Temperaturen hin kontinuierlich zu. Unterhalb von etwa 20 K wird das Signal asymmetrisch, was auf das Auftreten einer zusätzlichen Mode hinweist. Ein Fit an die Messungen unterhalb $T \leq 15$ K mit zwei Lorentz-Profilen liefert H_{res} und ΔH dieser zusätzlichen Mode, welche in der rechten Abbildung als offene Dreiecke (\triangle) eingetragen sind. Im Gegensatz zur Hauptmode zeigt die Tieftemperaturmode einen kleinen Shift des Resonanzfeldes H_{res} und eine Verschmälerung bei tiefen Temperaturen.

Das Auftreten dieser Mode unterhalb ~ 20 K korrespondiert sehr gut mit der Ausbildung von kurzreichweitiger magnetischer Ordnung unterhalb T_{SRO} , wie von den NMR Messungen suggeriert wird. Das gleichzeitige Auftreten des paramagnetischen Signals bei $\nu = 230$ GHz und der bei $\nu = 270$ GHz beobachteten Tieftemperaturmode lässt auf die Existenz von nicht-geordneten Regionen unterhalb von T_{SRO} schließen, und deutet auf die Ausbildung eines Spin-Glas artigen Zustands in In_2VO_5 für $T < T_{SRO} \sim 20$ K hin.

4.2.9 Diskussion und Literaturvergleich

Zum Verständnis der mannigfaltigen physikalischen Eigenschaften von In_2VO_5 ist es sinnvoll sich einmal den Grundzustand des vierwertigen Vanadiumions (d^1) im Kristallfeld anzuschauen. Die (5+1)-fache Koordination von Sauerstoff-Ionen ist in Abbildung 4.21 links skizziert. Die Abbildung zeigt auch das zur Berechnung der elektronischen Zustände benutzte Koordinatensystem (x,y,z), welches zu den kristallographischen Koordinaten (a,b,c) verdreht ist. Die Entartung der t_{2g} Niveaus wird hauptsächlich durch π -Wechselwirkung mit den O^{2-} Ionen aufgehoben. Um die tatsächlichen Abstands- und Winkelverhältnisse zu berücksichtigen wurden Angular-Overlapp-Model (AOM) Berechnungen durchgeführt [47, 52]. Dabei ist es sinnvoll zwei Koordinationssphären zu berücksichtigen. Die erste besteht aus den Sauerstoff Atomen O2, O3, O4 und den beiden O5 entlang der b ,- bzw. y -Achse, das weiter entfernte O5 (auf der z -Achse) bildet die zweite Koordinationssphäre. Die orbitale Aufspaltung korrespondiert dann mit Schema (A) in Abbildung 4.21. Dabei bilden die beiden entarteten d_{xz} und d_{yz} Orbitale den Grundzustand. Die Auslenkung der Sauerstoff-Ionen von der y -Achse, gekennzeichnet durch den Winkel α , bewirkt eine weitere Aufspaltung der d_{xz} , d_{xy} und d_{yz} Orbitale nach dem in Skizze (B) gezeigten Schema, mit dem d_{xz} Orbital als Grundzustand. Die Aufspaltung zwischen dem d_{xy} und dem d_{yz} Zustand sollte nach AOM Berechnungen mindestens 0.25 eV betragen. Berücksichtigt man alle Winkel,- und Abstandsverhältnisse zu den Liganden, so ergibt sich sogar ein Wert von ~ 0.5 eV. Die räumliche Orientierung des xz Grundzustands ist in Abbildung 4.21 links durch die grau unterlegte Fläche angedeutet. Diese Anordnung der Grundzustands-Orbitale ("δ-stacking") erlaubt nur eine verschwindende Überlappung in b -Richtung. Andererseits sind die beiden angeregten xy und yz Zustände so räumlich orientiert, dass eine Wechselwirkung über Sauerstoff Ionen entlang b vorliegt. In diese energetisch höherliegenden Zustände angeregte Elektronen können nun zur Ausbildung von Bändern beitragen. Dieses Szenario ist in Abbildung 4.21 in Skizze (c) angedeutet. Auf diese Weise lässt sich die bei Temperaturen $T > T^*$ beobachtete relativ gute Leitfähigkeit des In_2VO_5 verstehen. Auch die beobachtete ferromagnetische Kopplung mit $\Theta_w \sim +15$ K fügte sich ebenso wie das Verschwinden des ESR Signal bei hohen Temperaturen konsistent in dieses Bild. Angemerkt sei, dass die ferromagnetischen Wechselwirkungen in In_2VO_5 bei Raumtemperatur in einer neuen Arbeit von Schwingenschlögel auch im Rahmen von LSDA Rechnungen bestätigt werden können [167].

Zu tieferen Temperaturen hin bewirkt die anisotrope Verzerrung des Kristallgitters ein Aufeinanderzurücken zweier benachbarter Vanadium-Sauerstoff Stränge einer Zick-Zack Kette. Hierdurch wird der Überlapp der xz Grundzustandselektronen mit den p -Orbitalen des verbrückenden Sauerstoff, O5, vergrößert, so dass sich effektiv eine Verstärkung des antiferromagnetischen Superaustauschs zwischen den Ketten ergibt. Die unterhalb von ~ 150 K einsetzende anisotrope Verzerrung des Gitters geht also einher mit einem Übergang von itinerantem, effektiv ferromagnetischen Verhalten für $T > T^* = 120$ K zu einer antiferromagnetischen Zick-Zack Kette lokalisierter Elektronen.

Das im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen gefundene magnetische Verhalten von In_2VO_5 konnte inzwischen von zwei weiteren Arbeitsgruppen bestätigt werden, siehe Abbildung 4.22. Singh *et al.* erhalten in geringer Abweichung zu den den hier extrapolierten Werten von $\Theta_w \approx +15$ K/-50 K Curie-Weiss Temperaturen von $\Theta_w \approx +26$ K bzw. -70 K für die beiden Bereiche unterschiedlicher magnetischer Wechselwirkungen [160]. Kimber *et al.* kommen für den Bereich oberhalb von $T^* \approx 120$ K auf $\Theta_w \approx +17$ K, für die antiferromagnetische Phase wird von den Autoren kein Wert angegeben [168].

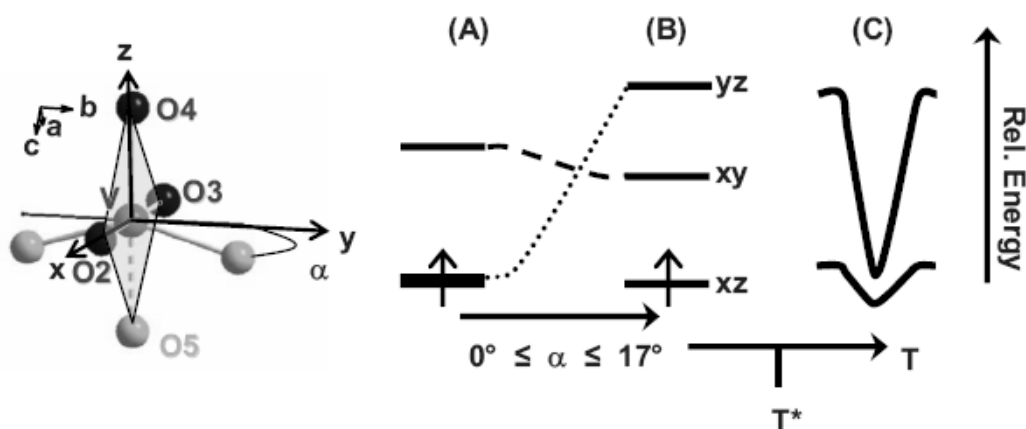


Abbildung 4.21: Aufspaltung des t_{2g} Sets eines sechsfach koordinierten d^1 Komplexes.

Interessanterweise zeigt sich bei den Messungen von Singh *et al.* bei kleinem externen Feld von $T = 0.1$ T eine Bifurkation zwischen FC und ZFC Messungen unterhalb von ~ 3 K, siehe Inset (a) der Abbildung 4.22. Diese Messung untermauert die aus den ESR und NMR Daten abgeleitete Interpretation eines Spin Glas Zustands in In_2VO_5 bei tiefen Temperaturen. Messungen der ac-Suszeptibilität belegen den Übergang in eine vollständig kondensierte Spin Glas Phase unterhalb von ~ 3 K [160], welche sich in den NMR und ESR Daten durch Ausbildung von kurzreichweitigen magnetischen Ordnungsphänomenen schon unterhalb von ~ 20 K bemerkbar machen.

Auch der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme $c_p(T)$ konnte mittlerweile von anderen Arbeitsgruppen reproduziert werden. Abbildung 4.23 zeigt die $c_p(T)$ Messung von Singh *et al.*. Durch den Vergleich mit der isostrukturellen aber unmagnetischen Verbindung In_2TiO_5 wird der magnetische Beitrag zur Wärmekapazität um 150 K herum deutlich sichtbar. Das Inset zeigt die kleine Anomalie bei $T \approx 5$ K, welche den Übergang in die Spin Glas Phase markiert. Die oben beschriebene Anisotropie der Gitterkonstanten bei tiefen Temperaturen, welche das Aufeinanderzurücken der $\frac{1}{\infty}[\text{VO}_4]$ Ketten zur Folge hat, konnte von Kimber *et al.* mittels Synchrotron Röntgenbeugung bestätigt werden [168], siehe Abbildung 4.24.

Abbildung 4.25 zeigt noch einmal die gemessene magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ zusammen mit drei verschiedenen Anpassungen an die Daten. Die rote gepunktete Linie stellt einen Fit mit $J' = 0$ und $J = +22$ K im Rahmen einer Hochtemperaturreihenentwicklung dar [169]. Die gute Übereinstimmung für $T > T^*$ bestätigt die effektiv ferromagnetischen Wechselwirkungen in In_2VO_5 in diesem Temperaturbereich. Die blaue gestrichelte Linie stellt einen Fit an eine $S = 1/2$ Kette nach Bonner-Fisher mit $J' = -25$ K dar [170]. Hier ist die Übereinstimmung wesentlich schlechter. Um die beobachtete Änderung der magnetischen Eigenschaften im Temperaturintervall von etwa 20 K bis 120 K zu berücksichtigen, sei daher eine Einheit bestehend aus drei Spins betrachtet, wie im Inset der Abbildung 4.25 angedeutet. Jeweils zwei von ihnen wechselwirken über die Kopplungskonstante J miteinander, und diese beiden wiederum über J' mit dem dritten Spin.

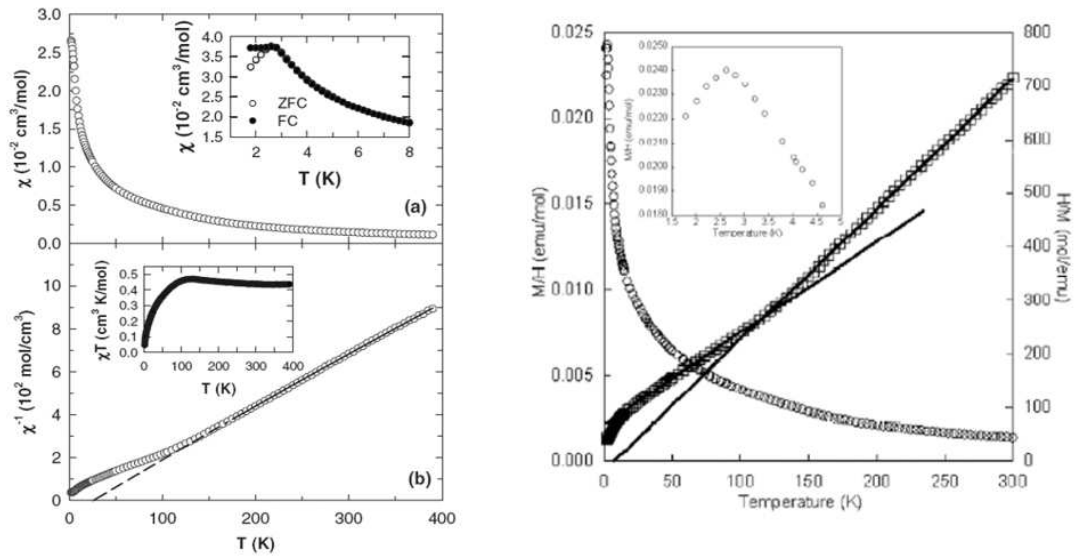


Abbildung 4.22: Magnetische Suszeptibilität von In_2VO_5 nach Singh *et al.* (links [160]) und Kimber *et al.* (rechts [168]).

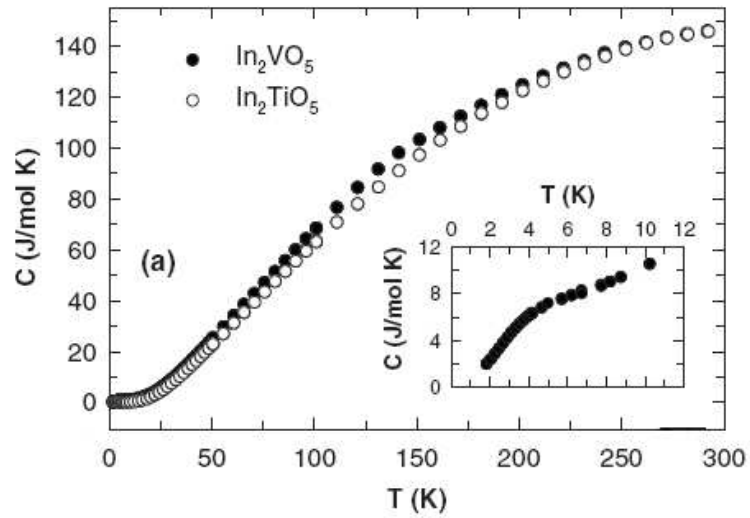
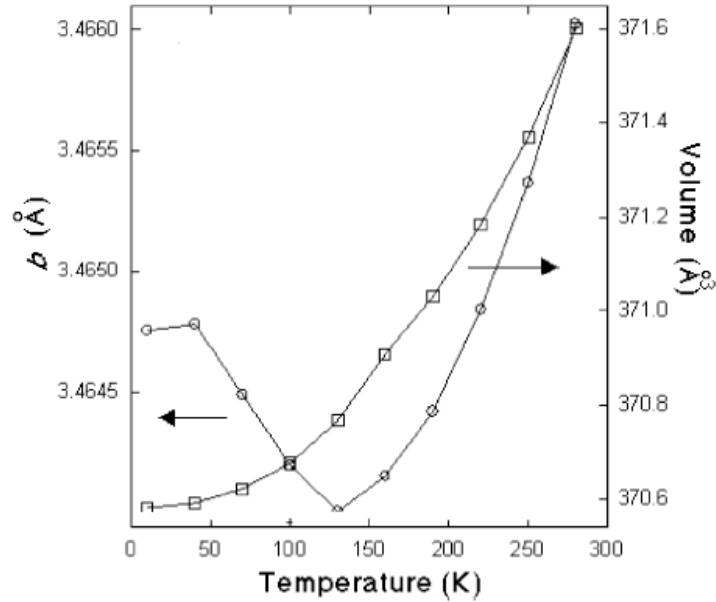


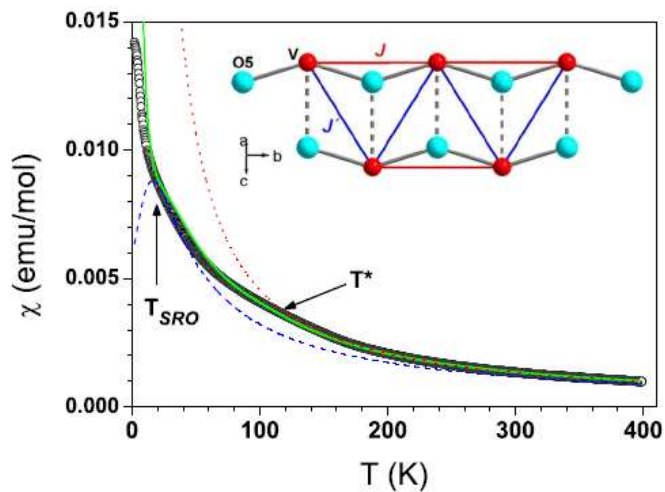
Abbildung 4.23: Spezifische Wärmekapazität von In_2VO_5 und In_2TiO_5 nach Singh *et al.*. Das Inset zeigt die Anomalie bei etwa 5 K.

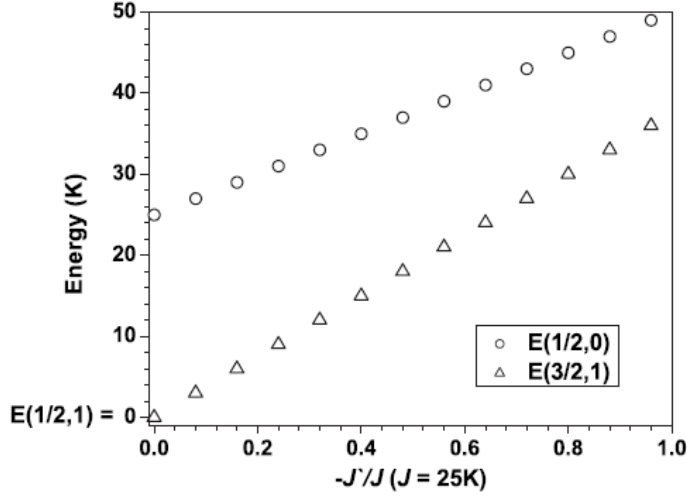
Abbildung 4.24:

Temperaturverlauf des Zellvolumens und der b -Achse von In_2VO_5 nach Kimber *et al.*, bestimmt aus Synchrotron Röntgenbeugung an einer Pulverprobe [168]. Das Minimum in der b -Achse bei etwa 130 K deckt sich sehr gut mit der innerhalb dieser Arbeit gemachten Beobachtung, siehe Abbildung 4.12. Das Verhalten der c - und a -Achse wird von Kimber *et al.* nicht besprochen.

**Abbildung 4.25:**

Magnetische Suszeptibilität von In_2VO_5 in 1 T und berechnete Suszeptibilität für verschiedene Modelle. Rot: HT series expansion. Blau: Bonner-Fisher Kurve. Grün: Trimer Modell. Das Inset zeigt eine Skizze der Zick-Zack Spin Kette mit den beiden Kopplungsparametern J und J' .



**Abbildung 4.26:**

Relative Zustandsenergie eines Spin 1/2 Trimers in Abhängigkeit von J' . Der Zustand mit $E(1/2, 1)$ ist als Ursprung gewählt worden. Im vorliegenden Fall ist $-J'/J = 14/25 = 0.56$, so dass die Aufspaltung zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand etwa 15 K betragen sollte.

Die Energie eines solchen Trimers der Spins \mathbf{S}_{A1} , \mathbf{S}_{A2} (gekoppelt über J) und \mathbf{S}_B (gekoppelt an $\mathbf{S}_{A1/A2}$ über J') ergibt sich aus dem Hamiltonian:[171]

$$\mathbf{H} = -J'(\mathbf{S}_{A1} \cdot \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_{A2} \cdot \mathbf{S}_B) - J(\mathbf{S}_{A1} \cdot \mathbf{S}_{A2})$$

zu:

$$E(S, S') = -J'[S(S+1)]/2 - (J - J')[S'(S'+1)]/2$$

wobei $\mathbf{S}' = \mathbf{S}_{A1} + \mathbf{S}_{A2}$ und $\mathbf{S} = \mathbf{S}' + \mathbf{S}_B$. Über die Van-Vleck Formel lässt sich daraus die Suszeptibilität berechnen. Da der Kopplungsparameter J' bei tieferen Temperaturen aufgrund der anisotropen Gitterverzerrung zunehmen sollte, wurde eine Temperaturabhängigkeit $J'(T) = -14/\{1+\exp[(T-90)/14]\}$ bei konstantem $J = 25$ K angenommen. Das Resultat ist in Abbildung 4.25 als grüne Kurve eingezeichnet. Oberhalb von ≈ 20 K = T_{SRO} ergibt sich eine erstaunlich gute Anpassung an die gemessenen Daten. Die Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von In₂VO₅ als Trimer System liefert auch eine Erklärung für die in der ESR beobachtete zusätzliche Mode. Die relative Zustandsenergie $E(S, S')$ in Abhängigkeit vom Verhältnis $-J'/J$ ist in Abbildung 4.26 aufgetragen. Im vorliegenden Fall mit $-J'/J = 14/25 = 0.56$ sollte die Aufspaltung zwischen dem $E(\frac{1}{2}, 1)$ Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand $E(\frac{3}{2}, 1)$ etwa 15 K betragen (Abbildung 4.26). Der mittels ESR beobachtete Wert ist mit ~ 100 GHz $\hat{=}$ 5 K zwar etwa kleiner, dies scheint aufgrund der sicherlich vorhandenen Korrelationen zwischen den entlang der b-Achse angeordneten Trimeren aber auch sinnvoll.

Unterhalb von etwa 20 K ($= T_{SRO}$) weicht die grüne Kurve deutlich von der Messkurve ab, was auf die einsetzende Ausbildung kurzreichweitig geordneter Bereiche zurückgeführt werden kann, wie es von den NMR und ESR Messungen suggeriert wird.

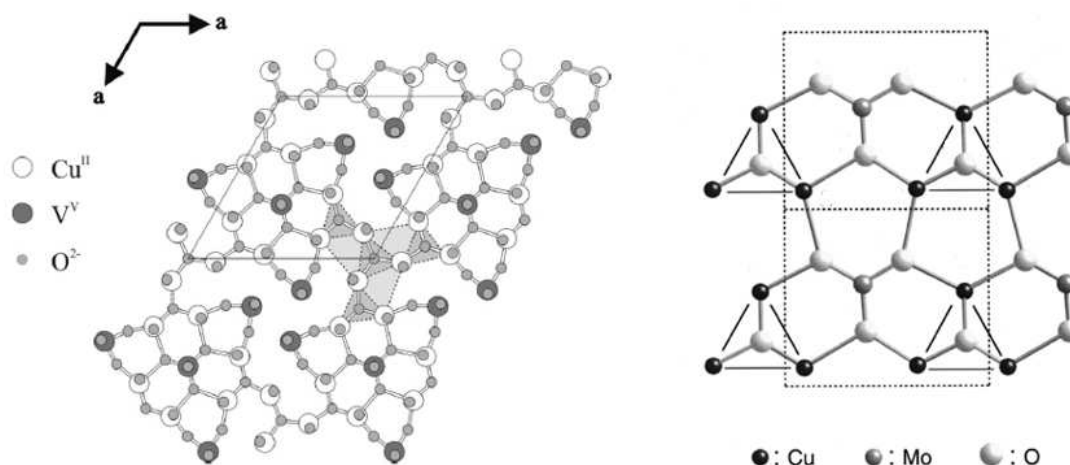


Abbildung 4.27: Anordnung der Cu^{2+} und Mo^{6+} bzw. V^{5+} Ionen in $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$ (links) und $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$ (rechts. Kupfer: schwarz; Molybdän: grau; Sauerstoff: hellgrau) nach Vander Griend *et al.* [181] bzw. [180]. Abbildungen entnommen aus ibd.

4.3 $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ - ein $S = 1/2$ Honeycomb Strukturmotiv

4.3.1 Einleitung

Das Studium von Verbindungen des Typs $\text{A}(\text{B},\text{B}')\text{O}_3$ hat eine lange Tradition aufgrund der vielfältigen technologischen Anwendungen etwa als Ferroelektrika ($\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$) und der interessanten physikalischen Eigenschaften wie Kolossaler Magnetowiderstand in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (CMR) oder magnetischer und multiferroischer Ordnungsphänomene wie in $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [172, 173, 12, 174]. Dabei gibt es seit nunmehr einigen Jahrzehnten eine gewisse Konzentration auf Verbindungen welche in dem Perowskit verwandten Strukturen kristallisieren, wie $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [175, 176]. Hexagonale ABO_3 Verbindungen genossen seit der (wieder-) Entdeckung der multiferroischen Eigenschaften von HoMnO_3 sehr grosse Aufmerksamkeit [177], und auch hexagonale Verbindungen vom Typ $\text{A}(\text{B},\text{B}')\text{O}_3$ werden seit einiger Zeit untersucht. Dazu gehören die Verbindungen $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$ und $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$, welche in einer vom YAlO_3 Typ abgeleiteten Schichtstruktur kristallisieren [178, 179, 180]. In beiden Verbindungen liegen die Cu^{2+} Ionen in einer trimeren Anordnung von trigonal-bipyramidalen $[\text{CuO}_5]$ Einheiten vor, welche über $[\text{MO}_5]$, $\text{M} = \text{Mo}^{6+}, \text{V}^{5+}$ Einheiten Verknüpft sind, siehe Abbildung 4.27. Während für $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$ paramagnetisches Verhalten von 5 K bis 370 K berichtet wird, ordnet $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$ antiferromagnetisch bei $T_N = 2.6$ K [181, 182, 183, 184, 185].

Bei der Oxidation von In-Cu-V Bronzen im Sauerstoffstrom entdeckte Prof Dr. W. Jung¹ die Verbindung $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$, welche auch direkt aus den jeweiligen Oxiden synthetisiert werden kann. Durch Einkristallröntgenbeugung konnte der prinzipielle atomare Aufbau der Struktur bestimmt werden (s.u.), und in Zusammenarbeit mit dem II. Physikalischen Institut und dem Institut für Theoretische Physik der Universität zu Köln konnten erste charakterisierende Messungen der physikalischen Eigenschaften vorgenommen werden [186]. Danach liegt

¹Institut für Anorganische Chemie der Uni Köln

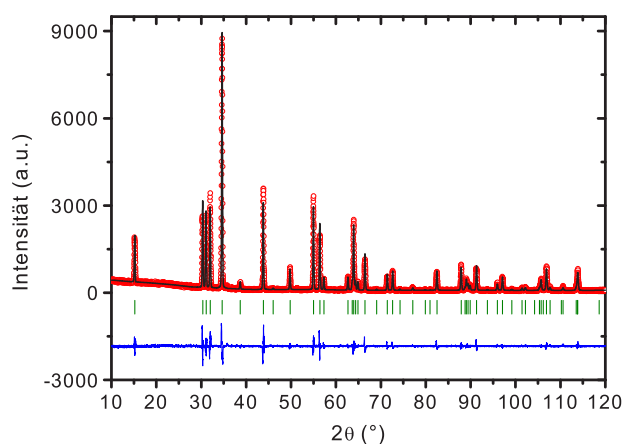


Abbildung 4.28: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ bei Raumtemperatur, gemessen mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung. Die roten Kreise stellen die Messpunkte dar, die schwarze Linie ist ein LeBail Fit an die Daten und die blaue untere Linie die Differenz zwischen beiden. Durch die grünen senkrechten Balken sind die zu erwartenden Bragg Reflexe markiert. Verfeinerungsparameter: $\chi^2 = 4.27$, $R_B = 0.20$.

die Vermutung nahe, dass sich die magnetischen Cu^{2+} Ionen, anders als in $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$ und $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$, in einer *honeycomb* Struktur anordnen, mit dem unmagnetischen V^{5+} Ion im Zentrum², vgl. Abschnitt 4.3.3. Der direkte kristallographische Nachweis der Kupfer-Vanadium Ordnung in $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ stellt ein Hauptanliegen des vorliegenden Kapitels dar. Darüber hinaus ist die Aufklärung der magnetischen Eigenschaften der Verbindung von grossem Interesse, da bisher in der Literatur nur sehr wenige Beispiele für $S = 1/2$ Verbindungen bekannt sind bei denen die magnetischen Ionen auf einem *honeycomb* Gitter angeordnet sind. In neuerer Zeit wurden die Verbindungen $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6\text{Br}_2$ [188], $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ [189, 190] und $\beta\text{-AgCuPO}_4$ [191] auf diesen Gesichtspunkt hin untersucht.

4.3.2 Synthese von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$

Die Synthese von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ erfolgt mittels konventioneller Festkörperreaktion aus den Oxiden. Dazu werden In_2O_3 , CuO und V_2O_5 im molaren Verhältnis 3 : 4 : 1 in einer Achatreibschale gründlich homogenisiert und danach mittels einer hydraulischen Handpresse bei etwa 5 t Druck zu Pellets von 9 mm Durchmesser gepresst. Diese werden dann auf Korundschiffchen oder Tiegeln an Luft auf 900 °C erhitzt und für fünf Tage bei dieser Temperatur gehalten. Das Abkühlen erfolgt einfach durch Ausschalten des Ofens, da sich bei mehreren Versuchen herausgestellt hat, dass verschiedene Abkühlraten keinen Einfluss auf die Qualität der erhaltenen Verbindungen hat. Nach diesem ersten Heizvorgang empfiehlt es sich, die Substanz nach nochmaligem Verreiben wiederholt zu einem Pellet zu pressen und ein zweites Mal bei 900 °C für zwei Tage zu erhitzen, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Man erhält schliesslich $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ als Ziegel-, bis Bordeauxrotes Pulver³. Alle im Verlauf dieser Arbeit hergestellten Pulverproben wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf ihre Phasenreinheit überprüft, ein typisches Diffraktogramm ist in Abbildung 4.28 zusammen mit einer Verfeinerung der Daten abgebildet.

Zur weiteren Charakterisierung wurde mittels EDX (Energy Dispersive X-ray) eine Analyse der

²Eine solche Anordnung hatten auch Poeppelmeier *et al.* im Sinn, als sie sich zuerst mit $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$ und $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$ beschäftigten [187].

³Leichte farbliche Nuancen sind auf unterschiedliche Körnchengrössen zurückzuführen.

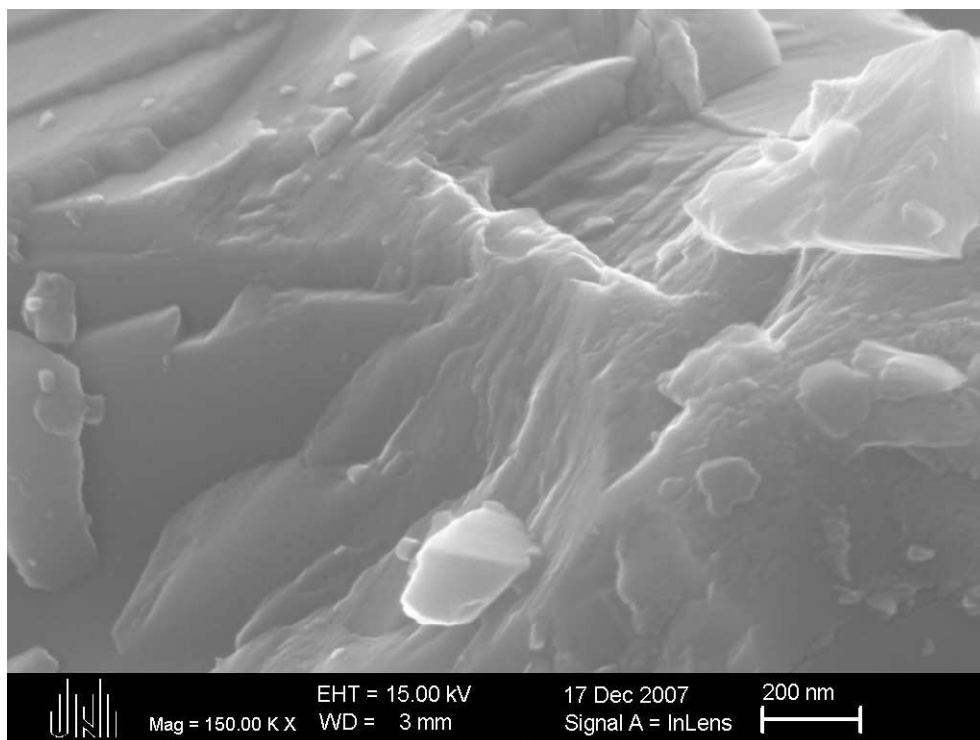


Abbildung 4.29: Scanning Electron Microscopy (SEM) Aufnahme einer $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ Pulverprobe bei 150000-facher Vergrößerung. Die geschichtete Morphologie der $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ Mikrokristalle ist deutlich zu erkennen. Messung von M. Kaiser, Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln.

Zusammensetzung durchgeführt, welche eine Kationenverteilung $\text{In}_{31.952}\text{Cu}_{21.526}\text{V}_{11.343}$ ergab. Das Verhältnis $\text{Cu}/\text{V} = 21.526/11.342 = 1.898$ stimmt sehr gut mit dem erwarteten Wert von zwei überein, ebenso wie das Verhältnis von Indium zu Cu/V von $31.952/(21.526+11.343) = 0.972$ sehr gut mit dem idealen Wert von eins übereinstimmt. Abbildung 4.29 zeigt eine in diesem Zusammenhang gemachte elektronenmikroskopische Aufnahme (SEM) einer $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ Probe. Die plättchenförmige Morphologie der Mikrokristalle lässt auf eine schichtartig aufgebaute Verbindung schließen.

4.3.3 Kristallstruktur von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$

$\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ kann als ABO_3 Verbindung mit $\text{B} = (\frac{2}{3} \text{Cu}^{2+}, \frac{1}{3} \text{V}^{5+})$ betrachtet werden. Berechnet man den Goldschmidt'schen Toleranzfaktor t zur strukturellen Klassifikation von ABO_3 Verbindungen

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(\bar{r}_B + r_O)}$$

mit $r(\text{O}^{2-}) = 1.4 \text{ \AA}$, $r(\text{In}^{3+}) = 0.8 \text{ \AA}$ und $\bar{r}_B = 2/3 r(\text{Cu}^{2+}) + 1/3 r(\text{V}^{5+}) = 0.587 \text{ \AA}$, so erhält man $t = 0.783^4$. Dieser Wert ist Nahe an $t = 0.8$, dem Grenzwert zwischen Perowskit- und

⁴Alle ionischen Radien aus Shannon [86]

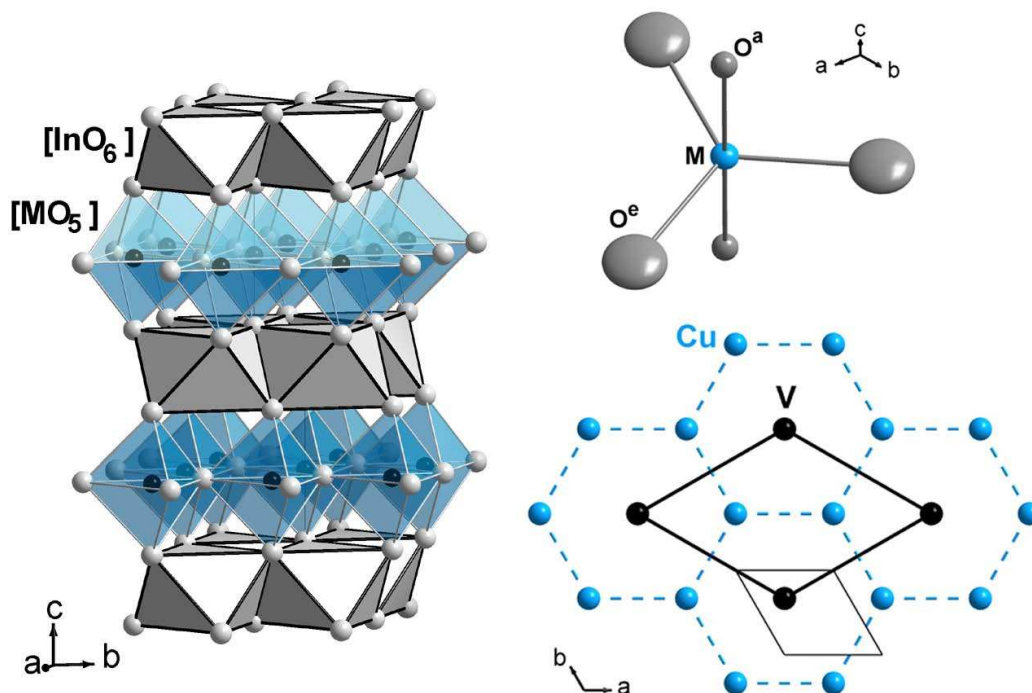
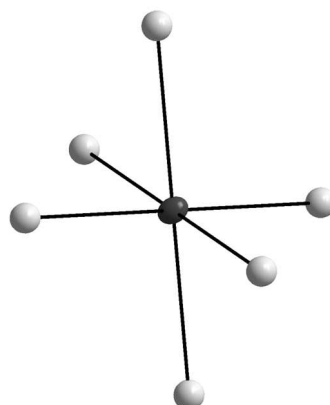


Abbildung 4.30: Links: Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ mit $[\text{InO}_6]$ (grau) und $[\text{MO}_5]$ (türkis) Polyedern ($M = \frac{2}{3} \text{Cu}^{2+}, \frac{1}{3} \text{V}^{5+}$). Sauerstoff Atome sind durch kleine graue Kugeln dargestellt. Rechts oben: Ansicht eines $[\text{MO}_5]$ Polyeders mit Schwingungsellipsoiden aus Einkristalldiffraktion (75 % Wahrscheinlichkeit). Die äquatorialen- und apikalen- Sauerstoffe sind mit O^e bzw. O^a gekennzeichnet. Rechts unten: Anordnung der Cu^{2+} und V^{5+} Ionen innerhalb einer Ebene. Das von den Cu^{2+} Ionen gebildete *honeycomb* Strukturmotiv ist durch die gestrichelten Linien hervorgehoben. Das kleine Parallellogramm kennzeichnet die Elementarzelle in Raumgruppe $P6_3/mmc$, das grosse Parallellogramm stellt die Elementarzelle in $p31m$ dar.

Ilmenit Struktur[131]. Ähnliche Werte erhält man für InMnO_3 und InFeO_3 , welche in einem eigenen, vom YAlO_3 Typ abgeleiteten Strukturtyp kristallisieren [133, 192, 193]. Prof. Dr. W. Jung konnte anhand von Röntgen Einkristalldiffraktion zeigen, dass auch $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ in diesem Strukturtyp in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ kristallisiert [186]. Im linken Teil der Abbildung 4.30 ist der prinzipiellen Aufbau der Struktur gezeigt, welche aus sich abwechselnden Schichten von kantenverknüpften $[\text{InO}_6]$ Oktaedern und eckenverknüpften $[\text{MO}_5]$ trigonalen Bipyramiden besteht. Abbildung 4.31 zeigt das Koordinationspolyeder der Indium Atome in $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$. Das Strukturmodell in $P6_3/mmc$ stellt nur eine einzelne Lage für das M-Kation zur Verfügung, was im vorliegenden Fall $M = \text{Cu/V}$ problematisch ist. Die Darstellung der Schwingungsellipsoide in Abbildung 4.30 (rechts oben) macht diesen Umstand deutlich. Da im Diffraktionsexperiment über makroskopisch viele interatomare Abstände gemittelt wird, im Fall der $[\text{MO}_5]$ Polyeder also über die V-O und Cu-O Abstände mit unterschiedlichen Längen, ergeben sich relativ grosse Schwingungsellipsoide für die Ebenen-Sauerstoffe O^e .

Abbildung 4.31: $[\text{InO}_6]$ Koordinationspolyeder in $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ mit Schwingungsellipsoiden aus Einkristalldiffraktion (75 % Wahrscheinlichkeit). Das Indium Atom ist dunkelgrau gezeichnet, die Sauerstoffatome sind hellgrau dargestellt. Indium koordiniert nur an das O^a -Sauerstoff der Struktur, es existiert somit nur ein interatomarer In-O Abstand von $2.194(2)$ Å (bei Raumtemperatur).



Die M-Lage der $[\text{MO}_5]$ Polyeder ist also statistisch zu $2/3$ von Cu^{2+} und zu $1/3$ mit V^{5+} besetzt, wobei eine eventuell vorhandene regelmässige Anordnung von Kupfer und Vanadium Ionen innerhalb der Ebenen durch das Strukturmodell in $P6_3/mmc$ nicht erfasst wird. Aufgrund allgemeiner kristallchemischer Überlegungen scheint es allerdings plausibel anzunehmen, dass das kleinere V^{5+} Ion jeweils von sechs Cu^{2+} Ionen umgeben ist, wie rechts unten in Abbildung 4.30 verdeutlicht. Eine solche Anordnung, bei der die Cu^{2+} Ionen ein sogenanntes *honeycomb* (engl. für "Bienenwabe") Strukturmotiv bilden, sollte bei Diffraktionsexperimenten zu Überstrukturreflexen führen. Aufgrund der sehr ähnlichen Streufaktoren für Röntgenstrahlung von Cu^{2+} und V^{5+} sind diese allerdings nicht zu beobachten. Stattdessen lassen sich alle Pulverdiffraktogramme sehr gut mit dem gemittelten Strukturmodell in $P6_3/mmc$ verfeinern, siehe Abbildung 4.32 und Tabelle 4.6.

Synchrotron Messung am DELTA

Zur weiteren röntgenographischen Untersuchung wurde an der Synchrotron Strahlungsquelle DELTA, Dortmund, Pulverdiffraktion an einer $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ Pulverprobe durchgeführt [194]. Dabei handelte es sich um eine der ersten Messungen an der neu aufgebauten Pulverdiffraktionsbeamline SAWII, welche als Testmessung der Apparatur angesehen werden kann. Der Vorteil einer Synchrotron Messung liegt in der weitaus besseren Auflösung gegenüber einer Standard Labor Messung, wie in Abbildung 4.33 (links) zu sehen ist. Ausserdem ist es im Prinzip möglich die Wellenlänge der verwendeten Strahlung zu variieren und so möglichst optimal an die jeweilige Problemstellung anzupassen. Im vorliegenden Fall wurden die Messungen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 0.9325$ Å bei Raumtemperatur in einer Quarzglas kapillaren vorgenommen. Abbildung 4.33 (rechts) zeigt das gemessene Diffraktogramm über den gesamten Messbereich, zusammen mit einem LeBail Fit an die Daten. Leider ist der Untergrund der Messung relativ stark verrauscht, was sich ungünstig auf die Güteparameter der Verfeinerung auswirkt. Nach Auskunft des Beamline Operators liegt dies an dem verwendeten Detektor, welcher nach offizieller Inbetriebnahme des Geräts durch einen besser geeigneten ersetzt werden soll [195]. Trotzdem lassen sich alle beobachteten Peaks in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ indizieren, wie die grünen senkrechten Balken zeigen. Fremdphasen- oder Überstrukturreflexe sind nicht zu erkennen. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten liefert die Werte $a = 3.3572(5)$ Å und $c = 11.9128(4)$ Å.

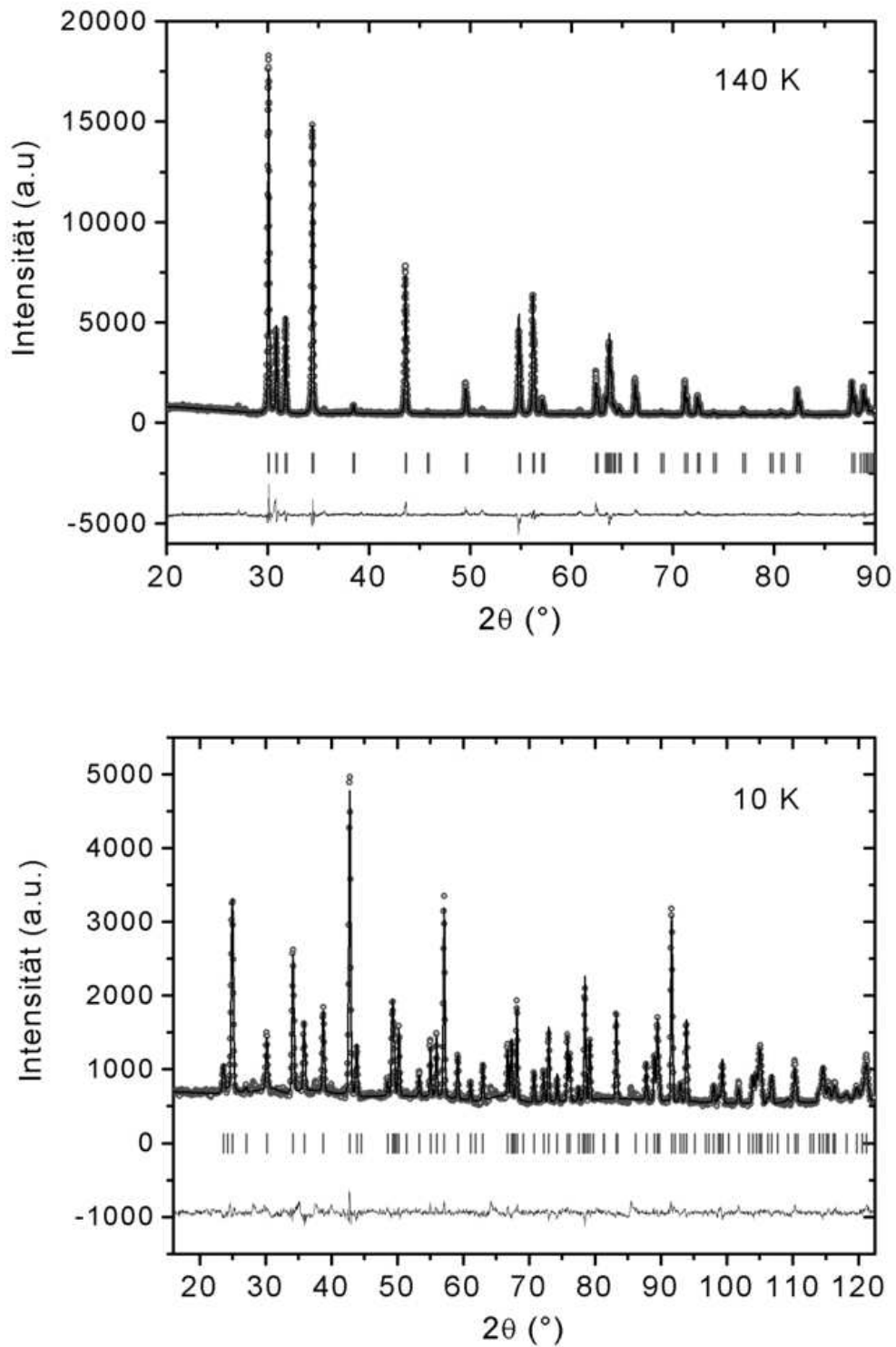
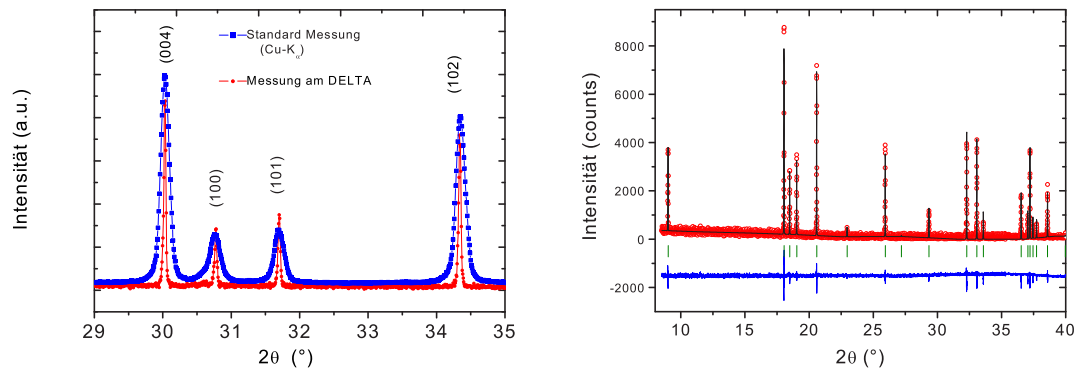


Abbildung 4.32: Typische Rietveld Verfeinerung eines Pulver Röntgendiffraktogramms bei $T = 140$ K (oben), gemessen mit $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung und eines Neutronendiffraktogramms bei $T = 10$ K, gemessen an der 3T.2 Beamline des LLB. Die Verfeinerungen wurden mit dem gemittelten Strukturmodell in Raumgruppe $P6_3/mmc$ durchgeführt, siehe Tabelle 4.6.

Tabelle 4.6: Strukturelle Parameter von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ bei verschiedenen Temperaturen, bestimmt aus Pulver-Neutronen (NPD) und Röntgen-Diffraktion (XRD). Alle Verfeinerungen wurden in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ vorgenommen, wobei Indium auf der (2a) Lage (0 0 0) liegt und Kupfer und Vanadium gemeinsam zu je 2/3 bzw 1/3 die (2c) Lage ($\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{4}$) besetzen. Der an die Übergangsmetalle koordinierende Sauerstoff O^e befindet sich auf der (2b) Lage (0 0 $\frac{1}{4}$), der apikale Sauerstoff O^a auf der vierfachen (4f) Position ($\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z) mit verfeinerbarer z -Koordinate. Freie Parameter bei der Rietveld-Verfeinerung sind die Gitterkonstanten und die z -Position von O^e , die isotropen Auslenkungsparameter B_{iso} , die Peak-Form, "preferred orientation"-Korrektur und Asymmetrie Parameter, sowie Parameter zur Berücksichtigung der Geometrie des Probenhalters.

	NPD	NPD	NPD	XRD
T (K)	300 K	150 K	10 K	140 K
χ^2	4.02	3.98	3.81	8.32
R_{Bragg}	7.91	8.63	6.56	5.95
RF-factor	7.39	5.75	6.72	4.69
a (Å)	3.3571(3)	3.3548(3)	3.3509(4)	3.3503(7)
c (Å)	11.9165(2)	11.9115(2)	11.9012(4)	11.8963(4)
O^a z -parameter	0.0863(2)	0.0863(1)	0.0864(3)	0.0892(5)
B_{iso} (Å ²):				
In (2a)	1.02(4)	0.90(5)	0.94(3)	0.31(4)
(Cu/V) (2c)	1.20(4)	1.12(4)	1.03(3)	0.19(6)
O^a (4f)	1.04(3)	1.08(3)	1.06(2)	0.59(2)
O^e (2b)	2.57(5)	2.62(5)	2.56(6)	1.84(2)
Interatomic distances (Å):				
(Cu/V)- O^a	1.951(5)	1.950(5)	1.947(3)	1.913(5)
(Cu/V)- O^e	1.938(4)	1.937(4)	1.935(4)	1.934(6)
(Cu-Cu) _{inplane}	3.357(2)	3.355(4)	3.351(3)	3.355(4)
In- O^a	2.194(2)	2.193(3)	2.191(3)	2.195(2)

**Abbildung 4.33:**

Links: Vergleich einer Standard Labor Messung und der Messung am DELTA-Synchrotron. Um beide Messungen miteinander vergleichen zu können wurde die Synchrotron Messung auf die Wellenlänge von $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) umgerechnet, ebenso wurden die Intensitäten beider Messungen angepasst. Die unterschiedlichen Halbwertsbreiten der beiden Messungen sind deutlich zu erkennen. Die Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen lassen sich auf "preferred orientation" Effekte zurückführen, welche bei Schichtverbindungen häufig vorkommen. Die Standard Messung wurde an einem Flachpräparat durchgeführt, während am Synchrotron in einer Kapillaren gemessen wurde.

Rechts: Pulverdiffraktogramm von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ gemessen am DELTA Synchrotron, Dortmund ($\lambda = 0.9325 \text{ \AA}$). Die roten Kreise markieren die Messpunkte, die schwarze Linie stellt einen LeBail Fit an die Daten dar, die blaue ist die Differenz zwischen beiden. Die grünen senkrechten Balken geben die möglichen Reflexlagen der Einheitszelle von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ in $P6_3/mmc$ wieder. Verfeinerungsparameter: $\chi^2 = 343$, $R_B = 0.02$.

Tabelle 4.7: Schwingungsmoden eines Komplexes mit D_{3h} Symmetrie

A_2'' :	$\nu_3 \equiv \nu_{as}(M-O^a)$	E' :	$\nu_5 \equiv \nu_{as}(M-O^e)$
	$\nu_4 \equiv \gamma(M-O^e)$		$\nu_6 \equiv \delta(M-O^e)$
			$\nu_7 \equiv \delta(M-O^a)$

4.3.3.1 Kupfer - Vanadium Ordnung

Obwohl sich mit dem gemittelten Strukturmodell in $P6_3/mmc$ recht gute Verfeinerungen der Pulverdiffraktogramme erzielen lassen, erscheint dieses Modell aus kristallchemischer Sicht doch unbefriedigend. Die statistische Besetzung durch Kupfer und Vanadium impliziert für beide Ionen die gleichen Sauerstoff Abstände $(Cu/V)-O^{e,a}$, was aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien nicht plausibel erscheint. Dieser Umstand äussert sich direkt in den relativ grossen isotropen Temperaturfaktoren B_{iso} der Ebenen-Sauerstoffe O^e , siehe Tabelle 4.6 und Abbildung 4.30 rechts oben. Da wie oben erwähnt durch Röntgendiffraktion keine Aufklärung dieses Sachverhalts zu erwarten ist, bietet es sich an auf andere Techniken zurückzugreifen, wie es bei hochsymmetrischen Übergangsmetallstrukturen oft erforderlich ist [179, 196]. Zunächst sollen in diesem Zusammenhang die Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen erläutert werden, also einer *lokalen* Methode zur Strukturuntersuchung. Danach werden die im Verlauf dieser Arbeit gemachten Neutronenbeugungsexperimente an $InCu_{2/3}V_{1/3}O_3$ erläutert, aus denen sich neben der Aufklärung der Kupfer-Vanadium Ordnung weitere Schlüsse auf die Struktur und Eigenschaften der Verbindung ergeben werden.

Lokale Methoden: IR Spektroskopie

Für einen $[MO_5]$ Komplex mit D_{3h} Symmetrie erwartet man fünf Normalmoden von A_2'' und E' Symmetrie [197, 45], diese sind in Tabelle 4.7 aufgelistet. Abbildung 4.34 zeigt die beobachteten IR-Banden von $InCu_{2/3}V_{1/3}O_3$, welche den jeweiligen Cu-O (\square) bzw. V-O (\circ) Schwingungsmoden zugeordnet sind. Zum Vergleich sind ausserdem die berechneten Phononen Moden für eine $[MnO_5]$ Einheit eingezeichnet (\blacktriangle). Diese stammen aus einer Arbeit über $YMnO_3$ von Iliev *et al.* [198]. Entsprechend den unterscheidbaren interatomaren Abständen aufgrund der formalen Oxidationsstufen +2 und +5 weist $InCu_{2/3}V_{1/3}O_3$ immer zwei Banden einer Schwingungsmoden ν_i auf, während $YMnO_3$ wie erwartet nur eine Bande pro Mode ν_i besitzt. Die relativen Energien der Moden spiegeln dabei genau die unterschiedlichen Kraftkonstanten wider, d.h. für alle Moden gilt $\nu_i(V^{5+}) > \nu_i(Mn^{3+}) > \nu_i(Cu^{2+})$. Aus der IR-Spektroskopie geht daher eindeutig hervor, dass in $InCu_{2/3}V_{1/3}O_3$ sowohl $[CuO_5]$ und auch $[VO_5]$ Einheiten vorhanden sind, welche sich durch ihre unterschiedlichen Schwingungsmoden voneinander unterscheiden lassen.

Auffallend ist die Existenz zweier klar voneinander separierter Bereiche für die Anregung von Schwingungsmoden. Die V-O Schwingungen setzen erst oberhalb von $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ ein, während die Cu-O und auch die In-O Schwingungen energetisch alle unterhalb 400 cm^{-1} liegen. Dieser Umstand ist entscheidend für die Abschätzung des Anteils der Gitterschwingungen an der spezifischen Wärmekapazität c_p in Abschnitt 4.3.5. In Kelvin umgerechnet ergeben sich für

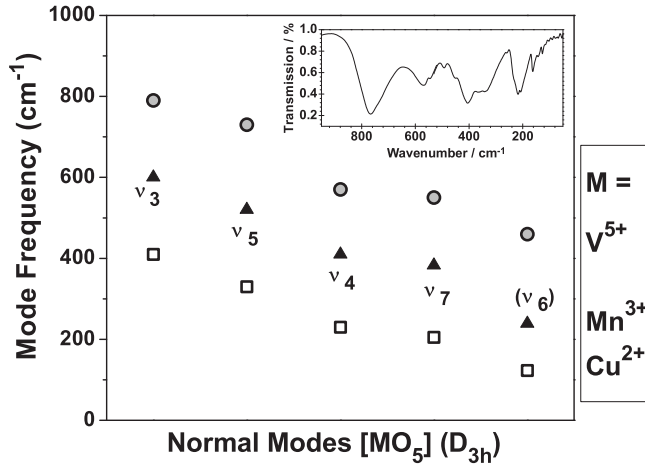


Abbildung 4.34: Vergleich der berechneten Normalmoden für [MnO₅] aus Iliev *et al.*[198] und den beobachteten Phononen Moden von InCu_{2/3}V_{1/3}O₃. Die Zuordnung der Mode in Klammern ist spekulativ. Das Inset zeigt das gemessene IR Spektrum von InCu_{2/3}V_{1/3}O₃ bei Raumtemperatur.

die drei Schwingungsmoden In-O, Cu-O und V-O Debye Temperaturen von $\Theta_D^{(In-O)} \approx 160$ K, $\Theta_D^{(Cu-O)} \approx 350$ K und $\Theta_D^{V-O} \approx 710$ K. Bei Raumtemperatur sollte also die spezifische Wärme c_p um etwa $1/3(3R) = R$ (molare Gaskonstante) abgesenkt sein, da die V-O Schwingungen hier noch nicht zum Tragen kommen. Für die übrigen Schwingungsmoden ergibt sich dann ein Wert von $5 \times (3R) - R = 116.41 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, welcher dem gemessenen Wert von etwa $110 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ bei 300 K recht Nahe kommt. Eine ausführlichere Erläuterung der spezifischen Wärme folgt in Abschnitt 4.3.5.

Lokale Methoden: Vis/NIR Spektroskopie

Das Absorptionsspektrum von InCu_{2/3}V_{1/3}O₃ im Vis/NIR (Visible/ Near-InfraRed) Bereich zeigt die Abbildung 4.35. Es sind zwei Banden bei $\sim 9800 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 12900 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, welche den Übergängen ${}^2A'_1 \rightarrow ({}^2E', {}^2E'')$ des Cu²⁺ d⁹ Ions entsprechen. Die orbitale Aufspaltung lautet $d_{z^2} (a'_1) > d_{xy}, d_{x^2-y^2} (e') > d_{xz}, d_{yz} (e'')$, wie auch aus ESR Experimenten hervorgeht [186]. Bei idealer D_{3h} Symmetrie der [CuO₅] Einheiten sollte der E₂(${}^2A'_1 \rightarrow {}^2E''$) Übergang verboten sein, tatsächlich werden aber ähnliche Intensitäten für beide Übergänge beobachtet. Dies könnte durch eine Reduzierung der Symmetrie, aber auch durch andere Effekte bewirkt werden, wie etwa *vibronic coupling*, also Wechselwirkungen der elektronischen mit phononischen Anregungen [199].

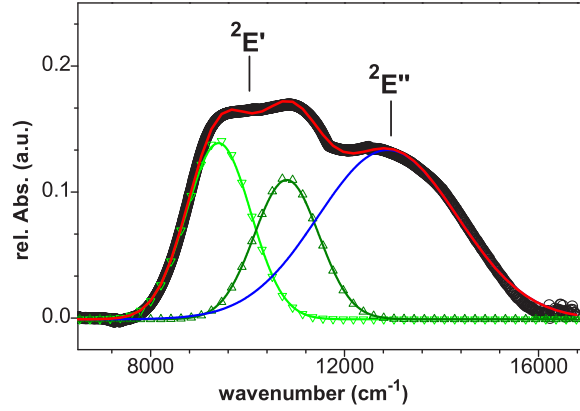
Nach dem Angular-Overlap-Model (AOM) werden die relativen Energien von σ - und π - anti-bindenden Wechselwirkungen der Sauerstoff Liganden mit dem Metallkation beschrieben durch die folgenden Ausdrücke [200, 48, 49]:

$$\begin{aligned} E(z^2) &= 2e_{\sigma}^a + \frac{3}{4}e_{\sigma}^e - e_{ds} \\ E(x^2 - y^2, xy) &= \frac{9}{8}e_{\sigma}^e + \frac{3}{2}e_{\pi}^e \\ E(xz, yz) &= 2e_{\pi}^a + \frac{3}{2}e_{\pi}^e \end{aligned} \quad (4.1)$$

Die Parameter $e_{\sigma,\pi}^{a,e}$ beschreiben σ - bzw. π - Wechselwirkungen des Zentralatoms mit den axialen (*a*) bzw. äquatorialen (*e*) Liganden. Der Beitrag e_{ds} dient zur Berücksichtigung von d-s Hybridisierung, welche eine energetische Absenkung des d_{z^2} Orbitals bewirkt [48]. Ohne diesen

Abbildung 4.35:

Elektronisches Anregungsspektrum von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ bei Raumtemperatur mit den beiden Hauptbanden ${}^2\text{E}'$ und ${}^2\text{E}''$. Die beiden Beiträge zum ${}^2\text{E}'$ Übergang sind mit zwei Gaussfunktionen gefittet (grün), der ${}^2\text{E}''$ Übergang mit einer Gaussfunktion (blau). Die rote Linie stellt die Summe dar.



zusätzlichen Beitrag und bei idealer D_{3h} Symmetrie ist das Verhältnis e_σ/e_π in etwa 3.5 : 1, damit folgt $e_\sigma \approx 8000 \text{ cm}^{-1}$. Um abzuschätzen, ob die $[\text{CuO}_5]$ Einheiten entlang c gestaucht oder elongiert sind, werden diese beiden Verzerrungsmuster durch eine Variation der interatomaren Abstände nach $\sim r^{-5}$ simuliert, ausgehend von $d(\text{Cu-O}^{e,a}) = 1.94 \text{ \AA}$ und $e_\sigma = 8000 \text{ cm}^{-1}$. Die beste Anpassung an die Messkurve wurde für eine gestauchte Geometrie mit $e_\sigma^e \sim e_\sigma^a / 1.176$ gefunden, ohne Berücksichtigung von e_{ds} Mischung. Dies impliziert interatomare Abstände $d(\text{Cu-O}^e) \approx 2.01 \text{ \AA} > d(\text{Cu-O}^a) \approx 1.94 \text{ \AA}$, wodurch auch die relativ grossen Auslenkungsparameter $U_{11}(\text{O}^e)$ der Einkristallstrukturanalyse (Abbildung 4.30), bzw. die grossen $B_{iso}(\text{O}^e)$ der Pulververfeinerungen (Tabelle 4.6) erklärbar werden. Der in der Diffraktion gefundene Wert für den (Cu/V-O^e) Abstand von $d(\text{Cu/V-O}^e) = 1.94 \text{ \AA}$ erklärt sich somit aus der Mittelung des tatsächlichen, spektroskopisch bestimmten Abstands $d(\text{Cu-O}^e) \approx 2.01 \text{ \AA}$ mit einem typischen Vanadium(V)-Sauerstoff Abstand von $d(\text{V-O}^e) \approx 1.8 \text{ \AA}$, wie etwa in V_2O_5 oder InVO_4 [201, 202, 203]. Aus der Differenz zwischen e_σ^a und e_σ^e ergibt sich der e_{ds} Parameter zu 880 cm^{-1} . Mit Berücksichtigung dieses Terms ergeben sich für die Anregungsenergien $E_1({}^2\text{A}'_1 \rightarrow {}^2\text{E}') \sim 9770 \text{ cm}^{-1}$ und $E_2({}^2\text{A}'_1 \rightarrow {}^2\text{E}'') \sim 12900 \text{ cm}^{-1}$, in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Spektrum.

In den ESR Messungen an $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ von Kataev *et al.* [186] zeigt sich eine Anisotropie des g -Faktors mit $g = 2.24$, siehe Abbildung 4.36. Daraus ergibt sich nach [204]

$$g_\perp = g_0 + 6u_\perp - 6u_\perp^2, \quad u_\perp = \frac{k_\perp^2 |\lambda_0|}{E_2}$$

mit $|\lambda_0| = 830 \text{ cm}^{-1}$ ein für Oxokuprate typischer Wert für den Kovalenzfaktor $k_\perp \approx 0.81$ [204]. Die Aufspaltung Δ des $E_2({}^2\text{A}'_1 \rightarrow {}^2\text{E}')$ Übergangs aufgrund von Spin-Bahn Kopplung berechnet sich hieraus zu $\Delta = 2k\lambda_0 \approx 1350 \text{ cm}^{-1}$, in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen UV/Vis Spektrum, siehe Abbildung 4.35.

Aus den spektroskopischen Untersuchungen geht also die Existenz von sowohl $[\text{VO}_5]$ als auch $[\text{CuO}_5]$ Einheiten in $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ eindeutig hervor, wobei für das $[\text{CuO}_5]$ Polyeder eine gestauchte trigonale Bipyramide ($d(\text{Cu-O}^a) < d(\text{Cu-O}^e)$) gefunden wird. Die ESR Messungen von Kataev *et al.* [186] stimmen mit den hier vorgestellten UV/Vis Messungen überein, aus beiden geht die wichtige Rolle der Spin-Bahn Kopplung für die Cu^{2+} Ionen in den $[\text{CuO}_5]$ Einheiten hervor.

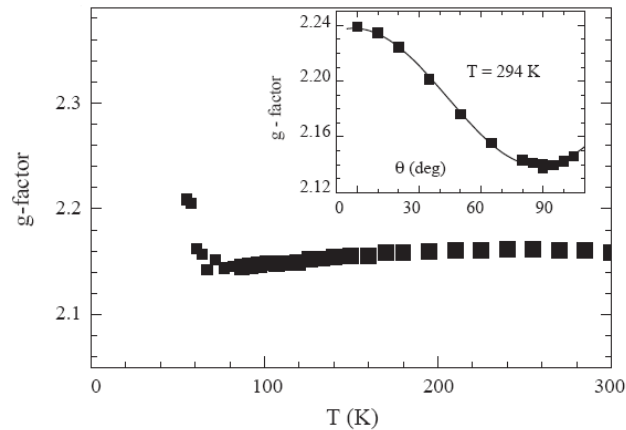


Abbildung 4.36: Temperaturabhängigkeit und Anisotropie des g-Faktors von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ aus ESR Messungen nach Kataev *et al.* . [186].

Neutronen Pulver-Diffraktion - Strukturelle Domänen

Um die vermutete Anordnung der Kupfer und Vanadium Atome in $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ kristallographisch zu belegen, wurden am CEA Forschungsreaktor des LLB (Laboratoire Léon Brillouin) in Saclay (Paris) Pulver-Neutronen-Diffraktogramme aufgenommen. Aufgrund der grossen Differenz der Streuquerschnitte von Kupfer und Vanadium für Neutronen sollte eine Überstruktur in einem Neutronenbeugungsexperiment sehr viel besser zu sehen sein als mit Röntgenstrahlung. Die Messungen wurden an den Geräten G4.1 ($\lambda = 2.426 \text{ \AA}$) bei $T = 1.5 \text{ K}$, 50 K , 160 K und 220 K und am 3T.2 ($\lambda = 1.2244 \text{ \AA}$) bei $T = 10 \text{ K}$, 150 K und 300 K durchgeführt. Abbildung 4.37 zeigt das am 3T.2 gemessene Neutronen Diffraktogramm von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ bei 300 K , welches sich gut mit dem Strukturmodell in $P6_3/mmc$ verfeinern lässt. Bei genauem Hinsehen lassen sich jedoch einige nicht-indizierte Reflexe entdecken, etwa bei $2\theta \approx 65^\circ$ und 85° .

Diese zusätzlichen Reflexe lassen sich in den Messungen mit grösserer Wellenlänge am G4.1 viel besser erkennen, wie in Abbildung 4.38 zu sehen ist. Darin markiert die obere Reihe der senkrechten grünen Balken die möglichen Reflexlagen der Einheitszelle in $P6_3/mmc$. Die beobachteten Überstrukturreflexe lassen sich in der (2D) Raumgruppe $p31m$ indizieren, mit der vermuteten Anordnung der Kupfer und Vanadium Atome aus Abbildung 4.30. Die Gitterkonstante a beträgt $a_{p31m} = \sqrt{3} a_{P6_3/mmc} \approx 5.8 \text{ \AA}$. Die möglichen Reflexlagen der Zelle in $p31m$ sind durch die untere Reihe der grünen Balken in Abbildung 4.38 markiert. Die trigonale Raumgruppe $p31m$ erlaubt zwei unterscheidbare kristallographische Lagen für Vanadium und Kupfer, siehe Tabelle 4.8. Die Neutronenbeugung bestätigt also die erwartete honeycomb Anordnung der Kupfer und Vanadium Ionen innerhalb der $[(\text{Cu/V})\text{O}_5]$ -Ebenen.

Das Inset der Abbildung 4.38 zeigt einen vergrösserten Ausschnitt des ersten Überstrukturpeaks zusammen mit dem (002) Peak der $P6_3/mmc$ Zelle. Hier sieht man deutlich die ungewöhnliche Asymmetrie der zusätzlichen Reflexe. Diese Peak-Form ist typisch für Pulverbeugung an schichtartigen Strukturen ohne definierte Translationssymmetrie in Stapelrichtung. Der Effekt wurde zuerst von B. E. Warren bei der Pulver Röntgenbeugung an Graphit beschrieben [205]. Neben der Bestätigung der honeycomb-Anordnung der Cu^{2+} Ionen zeigt die Neutronenbeugung also darüber hinaus, dass die $[(\text{Cu/V})\text{O}_5]$ -Ebenen in $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ keine definierte Stapelfol-

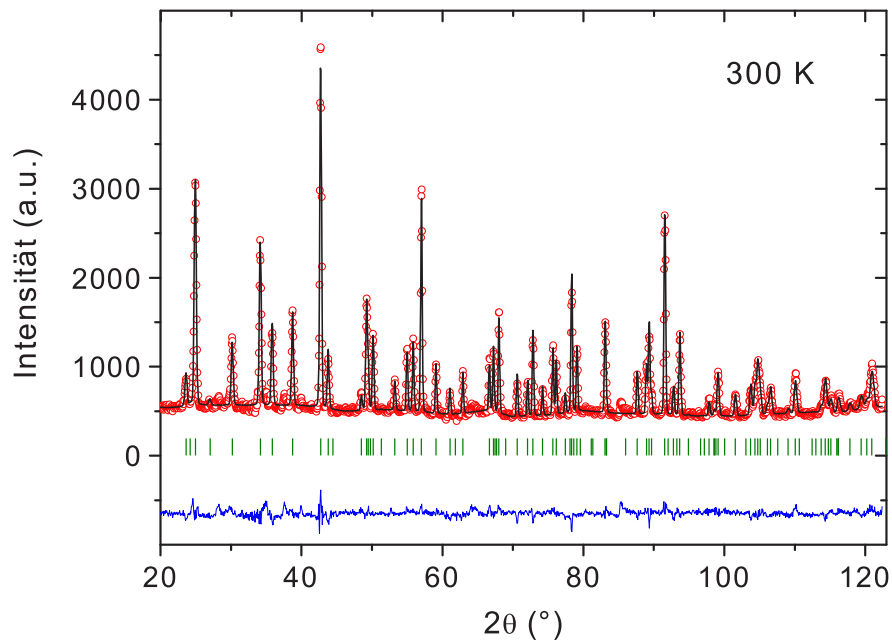


Abbildung 4.37: Neutronen Pulverdiffraktogramm von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ gemessen bei 300 K an der 3T.2 Beamline des LLB ($\lambda = 1.2244 \text{ \AA}$). Die roten Kreise stellen die Messpunkte dar, bei der schwarzen durchgezogenen Linie handelt es sich um eine Rietveld Verfeinerung mit dem "gemittelten" Strukturmodell in Raumgruppe $P6_3/mmc$. Die blaue Linie ist die Differenz zwischen Messung und Verfeinerung und die senkrechten grünen Balken geben die möglichen Peaklagen der Einheitszelle in $P6_3/mmc$ an. Verfeinerungsparameter und strukturelle Daten finden sich in Tabelle 4.6.

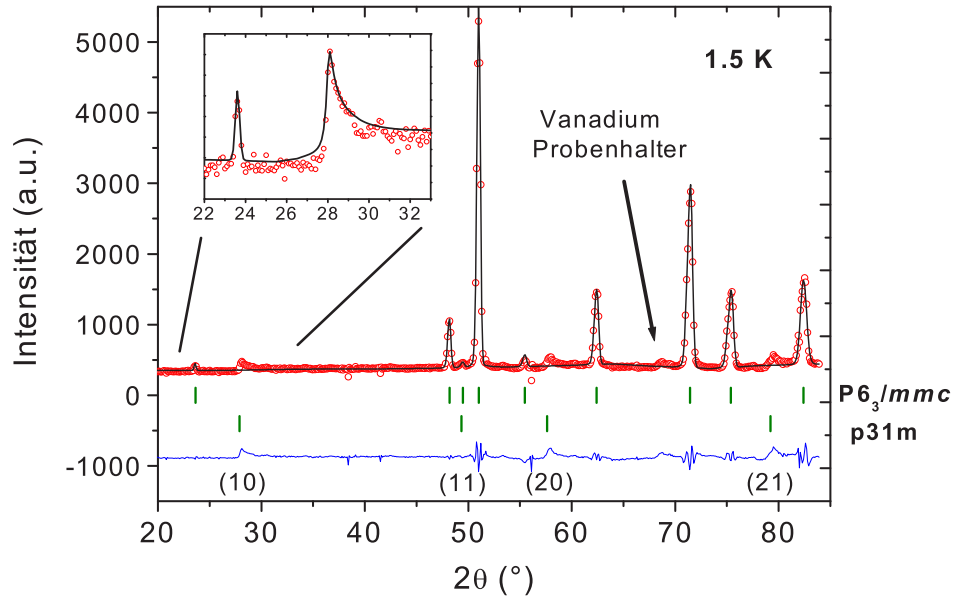


Abbildung 4.38: Neutronen Pulverdiffraktogramm von InCu_{2/3}V_{1/3}O₃ gemessen bei 1.5 K an der G4.1 Beamline des LLB ($\lambda = 2.426 \text{ \AA}$). Die roten Kreise stellen die Messpunkte dar, bei der schwarzen durchgezogenen Linie handelt es sich um eine Rietveld Verfeinerung mit dem "gemittelten" Strukturmodell in Raumgruppe $P6_3/mmc$. Die blaue Linie ist die Differenz zwischen Messung und Verfeinerung und die senkrechten grünen Balken geben die möglichen Peaklagen der Einheitszelle in $P6_3/mmc$ bzw. $p31m$ an. (10), (11), (20) und (21) sind die erlaubten (2D) Millerschen Indizes der Einheitszelle in $p31m$. Das Inset zeigt eine Vergrößerung im Bereich von $2\theta = 22 - 33^\circ$ mit einem Fit an den (10) Peak zur Bestimmung der Gitterkonstanten a in $p31m$. Dazu wurde die c -Achse der $p31m$ Zelle auf 1000 \AA gesetzt, um den Wegfall der Translationssymmetrie der $[(\text{Cu/V})\text{O}_5]$ -Ebenen zu simulieren.

ge besitzen. Dies rechtfertigt eine Beschreibung der Überstruktur in der *zweidimensionalen* Raumgruppe $p31m$.

Warren konnte zeigen, dass die typischen asymmetrischen Linienformen bei der Beugung an quasi-zweidimensionalen Strukturen ein direktes Maß für die Grösse der strukturellen Domänen innerhalb der Ebenen sind [205]. Die Intensität eines 2D Reflexes hat nach Warren die Form:

$$I(2\theta) = Km \frac{F_{hk}^2 (1 + \cos^2 2\theta)}{2(\sin \theta)^{3/2}} \left(\frac{L_0}{\sqrt{\pi} \lambda} \right)^{\frac{1}{2}} F(a) \quad (4.2)$$

Wobei L_0 die strukturelle Korellationslänge beschreibt. K ist eine tabellierte Konstante, F_{hk} der (zweidimensionale) Strukturfaktor, m die Multiplizität der Lage und λ die Wellenlänge. Abbildung 4.39 zeigt Anpassungen des (10) und des (20) Überstrukturpeaks nach Gleichung 4.2 mit verschiedenen strukturellen Korrelationslängen L_0 . Offensichtlich passt die rote durchgezogene Linie mit $L_0 = 300 \text{ \AA}$ am besten zu den Messdaten. Hiernach existiert eine strukturelle

Abbildung 4.39: Warren-Peak Anpassung nach Gleichung (4.2) an die 2D Überstrukturreflexe (10) und (20) bei 1.5 K mit $L_0 = 250$ Å (blaue gepunktete Linie), $L_0 = 300$ Å (rote Linie) und $L_0 = 500$ Å (grüne gestrichelte Linie). Die waagerechte graue Linie zeigt das instrumentelle Auflösungsvermögen des G4.1 Diffraktometers. Die Halbwertsbreite (FWHM) der Überstrukturpeaks liegt deutlich darüber.

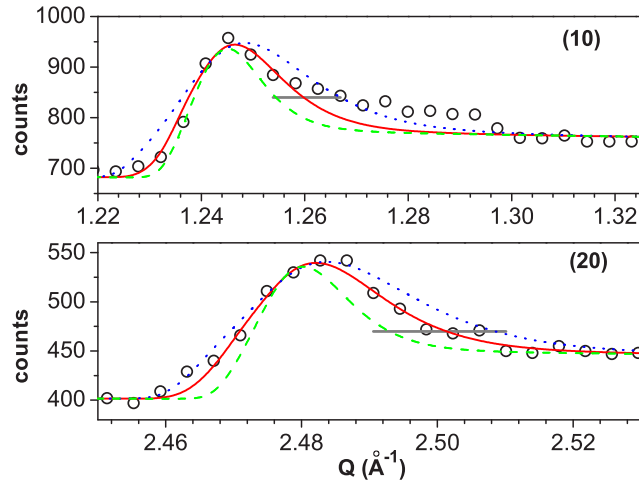


Tabelle 4.8: Strukturelle Parameter für die Kupfer-Vanadium Ordnung in $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ in der 2D Raumgruppe $p31m$. Eine Verfeinerung an die Überstrukturpeaks (siehe Abb. 4.38) ergibt eine Gitterkonstante $a_{p31m} = 5.8048(3) \text{ \AA} \sim \sqrt{3} a_{P63/mmc}$.

	Wyckoff	x	y
Cu	2b	$1/3$	$2/3$
V	1a	0	0

Ordnung der $[(\text{Cu}/\text{V})\text{O}_5]$ -Ebenen nur in Domänen von etwa 300 Å Ausdehnung. Da die Halbwertsbreite (FWHM) der Überstrukturpeaks temperaturunabhängig ist, siehe Abbildung 4.41, ist davon auszugehen, dass diese Domänengröße im gesamten Temperaturbereich von 1.5 K bis 300 K Bestand hat.

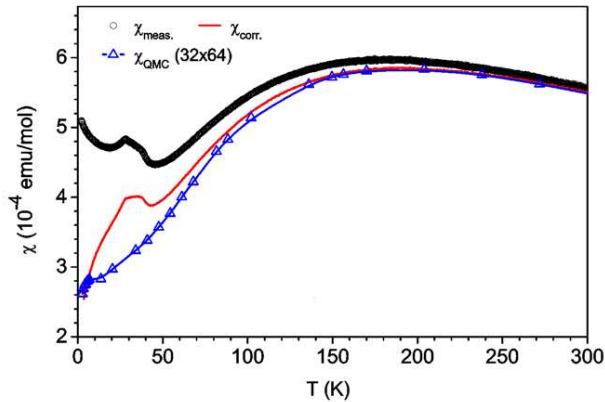
4.3.4 Magnetismus von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$

In einer früheren Arbeit gaben Anomalien in Magnetisierungs- und ESR Messungen Hinweise auf die Existenz einer langreichweitigen magnetischen Ordnung in $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ unterhalb von $T = 38 \text{ K}$ [186]. Zur weiteren Untersuchung dieses Befunds wurden im Verlauf der vorliegenden Arbeit in Zusammenarbeit mit externen Arbeitsgruppen weitere Messungen zu den magnetischen Eigenschaften von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ gemacht, wovon im folgenden berichtet werden soll.

Magnetisierungsmessungen

Der Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ wurde an einem Pulverpressling gemessen⁵. Zur Erhöhung der Stabilität wurde das Pellet für 12 Stunden bei

⁵Die Proben wurden auch für die Neutronenbeugung verwendet. Beide geben identische $\chi(T)$ Messungen.

**Abbildung 4.40:**

Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ in einem externen Feld von $H = 1$ T. Kreise (o) bezeichnen die Messpunkte, die rote Linie ergibt sich nach Abzug von $\sim 1\%$ paramagnetischer Verunreinigungen. Die blauen Dreiecke geben den Verlauf einer QMC Simulation eines $S = 1/2$ honeycomb Gitters wieder. Messung von O. Heyer, II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln.

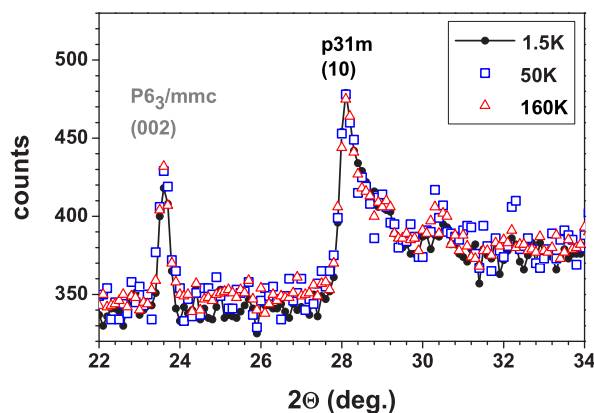
900°C gesintert. Danach wurde die Phasenreinheit erneut mittels Röntgendiffraktion überprüft. Die in einem externen Feld von $H = 1$ T durchgeführte Messung ist in Abbildung 4.40 gezeigt. Im Gegensatz zur Messung aus Kataev *et al.* weisen die hier gemessenen Proben offensichtlich weniger paramagnetische Verunreinigungen auf, was an dem deutlich reduzierten Curie-Verlauf bei kleinen Temperaturen zu sehen ist. Eine Korrektur der Rohdaten mit weniger als 1 % paramagnetische Verunreinigungen ergibt den roten Verlauf. Das für niedrigdimensionale Spinsysteme charakteristische breite Maximum bei etwa 150 K deckt sich mit der früheren Messung. Bis ~ 80 K lässt sich die Messung sehr gut mit einer QMC Simulation eines Heisenberg $S = 1/2$ honeycomb Strukturmotivs beschreiben⁶, bei niedrigeren Temperaturen ergibt sich eine deutliche Abweichung. Die Tieftemperaturanomalie wird in Abschnitt 4.3.6 diskutiert.

Magnetismus und Neutronen Beugung

Da das Neutron ein magnetisches Moment besitzt, eignet sich die Neutronenbeugung nicht nur zur Aufklärung der atomaren, sondern auch der magnetischen Struktur einer magnetisch geordneten Verbindung. Im Fall der Neutronenbeugung an Pulverproben sollten in Abhängigkeit der Temperatur bei Einsetzen einer langreichweitigen magnetischen Ordnung zusätzliche Reflexe oder zusätzliche Beiträge zu den Bragg Reflexen auftreten, welche die Symmetrie der magnetischen Einheitszelle widerspiegeln [44]. Neben der Bestätigung der strukturellen honeycomb-Anordnung der Kupfer Atome war dieser Aspekt ein weiteres Anliegen bei der Durchführung der Neutronenbeugung an $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$. Da eine magnetische Ordnung der Cu^{2+} Spins auf dem honeycomb Strukturmotiv kommensurabel zu dem zugrundeliegenden strukturellen Modell in Raumgruppe $p31m$ ist, sollte eine magnetische Ordnung im vorliegenden Fall einen zusätzlichen Beitrag zu den beobachteten asymmetrischen Überstrukturreflexen liefern. Abbildung 4.41 zeigt die Temperaturabhängigkeit des stärksten Überstrukturpeaks (10) zusammen mit dem (002) Bragg Peak. Eine Zunahme der Intensität ist auch bei der tiefsten Temperatur von 1.5 K nicht zu beobachten. Aus den Neutronenbeugungsmessungen kann daher nicht auf eine langreichweitige magnetische Ordnung in $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ geschlossen werden, was in Anbetracht der nicht vorhandenen 3D Translationssymmetrie auch nicht zu erwarten ist.

⁶Simulation von PD Dr. Ute Löw, Theoretische Physik Universität zu Köln, jetzt Universität Dortmund.

Abbildung 4.41: Ausschnitt aus den Neutronenpulverdiffraktogrammen von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ bei verschiedenen Temperaturen, gemessen am G4.1 Instrument (LLB). Die Intensität sowohl des (002) Peaks als auch des 2D (10) Peaks zeigen keine signifikante Intensitätsänderung. Die grössere Streuung der Daten bei $T = 50\text{ K}$ ist auf eine schlechtere Statistik zurückzuführen.



Es sollte jedoch erwähnt werden, dass ein möglicher magnetischer Beitrag zu den Überstrukturpeaks aufgrund des sehr kleinen magnetischen Moments der $\text{Cu}^{2+} S = 1/2$ Ionen von etwa einem halben μ_B etwa 30 mal kleiner wäre als der Beitrag der nuklearen Streuung [206]. Eine Bestimmung der magnetischen Struktur von Cu^{2+} Verbindungen aus Pulver-Neutronenbeugungsexperimenten ist dennoch möglich und nichts aussergewöhnliches, wie die zahlreichen Beispiele aus dem Bereich der Hochtemperatur Supraleiter wie La_2CuO_4 [207] oder $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [208] zeigen.

4.3.5 Thermische Ausdehnung und spezifische Wärme

Der Verlauf der Gitterparameter bei tiefen Temperaturen wurde mittels Röntgenpulverdiffraktion von 25 K bis 295 K ermittelt. Es zeigte sich keinerlei Hinweis auf die Existenz eines strukturellen Phasenübergangs. Die gemessenen Diffraktogramme wurden mit einem LeBail Fit in Raumgruppe $P6_3/mmc$ verfeinert, siehe Abbildung 4.32. Der so erhaltene Verlauf des Zellvolumens und der a und c -Achse sind in Abbildung 4.42 zu sehen. Das Zellvolumen nimmt wie erwartet stetig ab, bis bei etwa 100 K ein Plateau erreicht wird. Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeiten der a - und c -Achse zeigt eine relativ starke Anisotropie der Kompressibilität. Während die c -Achse schon bei etwa 150 K einen endlichen Wert erreicht, schrumpft die a -Achse bis ungefähr 100 K. Ein linearer Fit an die Gitterkonstanten a und c im Temperaturbereich von 150 K bis 300 K ergibt die thermischen Ausdehnungsparameter $\alpha_a \approx 8.43 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $\alpha_c \approx 2.65 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die Kompressibilität innerhalb der Ebene ist also rund dreimal so gross wie entlang der c -Achse. Diese zeigt im Bereich unterhalb von $\sim 100\text{ K}$ sogar Anzeichen für eine negative thermische Ausdehnung, dieser Effekt liegt allerdings innerhalb der Ungenauigkeiten der Verfeinerung.

Die thermische Ausdehnung $1/L \partial L / \partial T$ von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ wurde an einem gesinterten Pulverpressling in einem selbstgebauten Dilatometer gemessen [209]. Der erhaltene Verlauf ist in Abbildung 4.43 zusammen mit den aus der Röntgendiffraktion gewonnenen Kurven aufgetragen. Weder $c_p(T)$ noch $1/L \partial L / \partial T$ weisen im Bereich um $T = 38\text{ K}$ eine Anomalie auf, welche auf die Existenz eines Phasenübergangs, also den Übergang in eine langreichweitig magnetisch geordnete Phase hinweisen würde. Nach der Grüneisen Relation ist $c_V(T) \approx c_P(T) \propto \alpha_V/3$ (strenggenommen nur für kubische Systeme) und $c_P(T) \propto 1/L \partial L / \partial T$ [27]. Vor allem im Be-

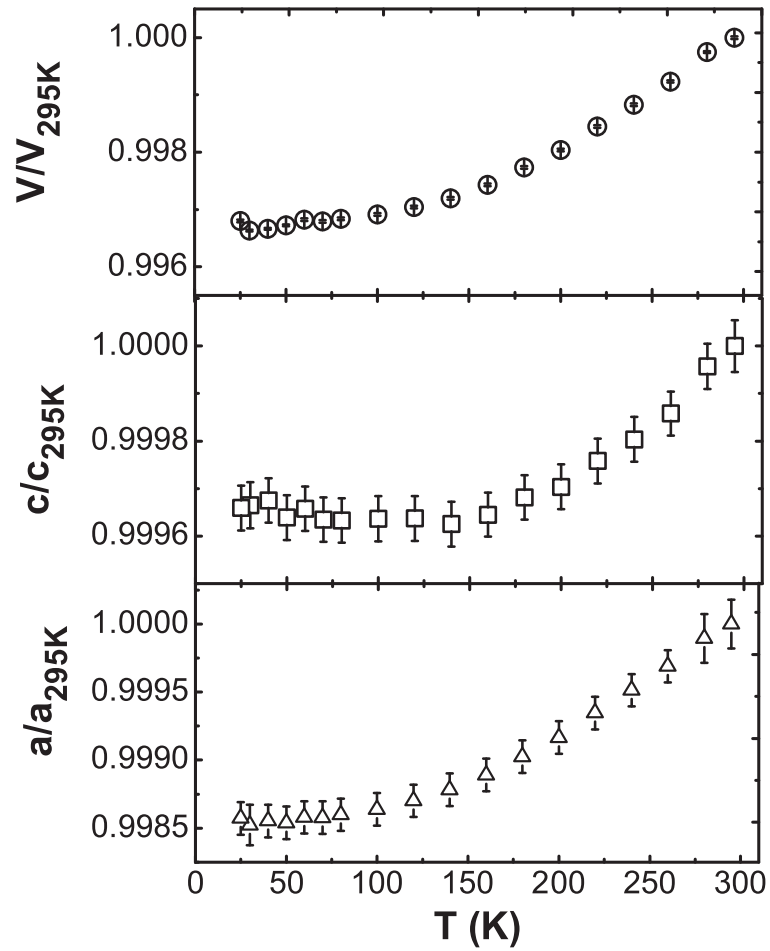
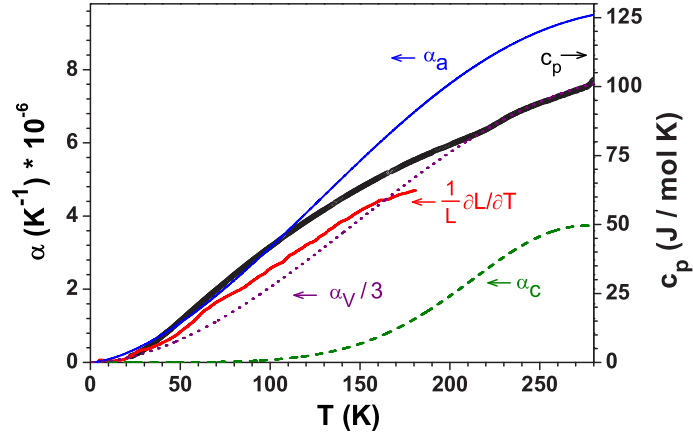


Abbildung 4.42: Normalisierter Verlauf des Zellvolumens und der a und c -Achse von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ von 25 K bis 295 K, bestimmt aus Röntgen-Pulverdiffraktion. Die Messungen wurden am II. Physikalischen Institut mit einem selbstgebaute ^4He Durchflussskryostaten mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung durchgeführt.

Abbildung 4.43:

Temperaturverlauf des thermischen Ausdehnungskoeffizienten $1/L \partial L/\partial T$ von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ (rot). Zum Vergleich sind die aus der Röntgenbeugung erhaltenen Ausdehnungskoeffizienten α_a (blau), α_c (grün) und $\alpha_V/3$ (violett) und die spezifische Wärme $c_p(T)$ miteingetragen. Messungen von Markus Kriener, II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln.



reich von ~ 50 K bis ~ 180 K weichen die gemessenen Kurven $1/L \partial L/\partial T$ und $\alpha_V/3$ allerdings relativ deutlich voneinander ab. Abbildung 4.44 zeigt zwei Messungen der spezifischen Wärme von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ an zwei unterschiedlichen Proben im Vergleich zueinander. Im Tieftemperaturbereich bis etwa 240 K liegen beide Kurven perfekt aufeinander, die Abweichungen im oberen Temperaturbereich sind auf Ungenauigkeiten der verwendeten Messapparatur zurückzuführen. Das Inset der Abbildung zeigt eine Vergrößerung des Tieftemperaturbereichs. Die Abwesenheit jeglicher Anomalien um $T = 38$ K unterstreicht den Befund, dass es sich bei der Anomalie in $\chi(T)$ nicht um den Übergang in eine langreichweitige dreidimensionale magnetische Ordnung handelt.

Im Tieftemperaturbereich unterhalb von etwa 20 K lässt sich die spezifische Wärme gut durch einen phononischen T^3 Term und einen quadratischen magnetischen Beitrag c_m beschreiben:

$$c_m(T) = 0.597R \left(\frac{T}{J} \right)^2 \quad (4.3)$$

Dabei ergibt sich der Vorfaktor 0.597 aus einer Anpassung an die aus QMC Rechnungen⁷ bestimmte innere Energie U_m des $S = 1/2$ honeycomb Gitters.

$$U_m = 0.199 \left(\frac{T}{J} \right)^3$$

In Abbildung 4.45 ist der Tieftemperaturteil der spezifischen Wärme als c_p/T^2 gegen die Temperatur T aufgetragen. Ein linearer Fit (rot) $y = A + B \cdot T$ an die Daten unterhalb von 15 K ergibt $A = 0.00034 \frac{\text{J}}{\text{molK}^3}$ und $B = 0.00010 \frac{\text{J}}{\text{molK}^4}$. Aus Gleichung 4.3 folgt mit $J_{AF} = 120$ K ein Wert von $A = 0.00035 \frac{\text{J}}{\text{molK}^3}$ für den magnetischen Anteil zur spezifischen Wärme aus den QMC Rechnungen, in guter Übereinstimmung mit dem oben bestimmten Wert aus den experimentellen Daten. Die in Kataev *et al.* [186] durch Anpassung an die

⁷Rechnung von PD Dr. Ute Löw, Theoretische Physik Universität zu Köln, jetzt Universität Dortmund.

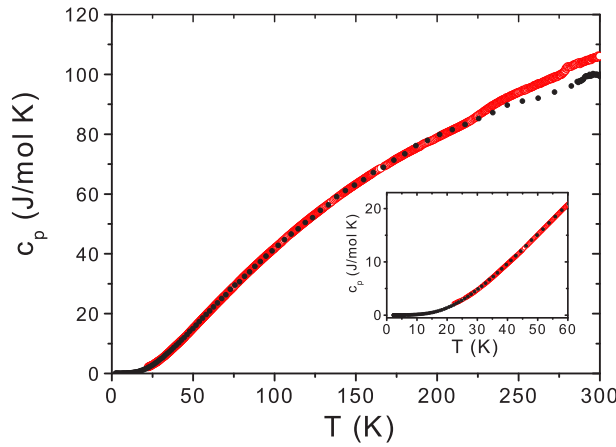


Abbildung 4.44: Zwei Messungen des Temperaturverlaufs der spezifischen Wärme $c_p(T)$ von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$, gemessen an zwei verschiedenen Proben. Das Inset zeigt eine Vergrößerung des Tieftemperaturbereichs. Eine Anomalie ist nicht zu erkennen. Messungen von Markus Kriener und Oliver Heyer, II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln.

magnetische Suszeptibilität ermittelte Kopplungskonstante $J_{AF} = 140$ K liefert dagegen einen etwas kleineren Wert von $A = 0.00026 \frac{\text{J}}{\text{mol K}^3}$.

Eine Anpassung an die Tieftemperaturdaten c_p/T^2 nach dem Debye Modell

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_{phon}(T) = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = 233.8 R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

liefert eine Debye Temperatur $\theta_D = 268$ K in diesem Temperaturbereich.

Für den "Hochtemperaturbereich" sind die unterschiedlichen Energien der verschiedenen Schwingungsmoden zu berücksichtigen, wie in Abschnitt 4.3.3.1 erläutert wurde. Mit den dort bestimmten Werten von $\Theta^{(In-O)} \approx 160$ K, $\Theta^{(Cu-O)} \approx 350$ K und $\Theta^{(V-O)} \approx 710$ K im Verhältnis 1 : 1.67 : 2.33 als Einstein Moden im Einstein-Modell für die spezifische Wärme:

$$c_{phon}(T) = \frac{3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^3 e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}$$

ergibt sich der in Abbildung 4.46 gezeigte Verlauf (rote Linie). Die Differenz unterhalb von etwa 150 K stellt den magnetischen Anteil zur spezifischen Wärme dar, welcher in Abbildung 4.47 (links) als c_m/T gegen die Temperatur aufgetragen ist (schwarze Kreise \circ). Die blaue durchgezogene Linie stellt das aus QMC Rechnungen erhaltene Resultat der magnetischen spezifischen Wärme des zweidimensionalen $S = 1/2$ honeycomb Strukturmotivs dar. Wie man sieht, stimmen die Simulation und die aus der Phononen-korrigierten spezifischen Wärme erhaltenen Daten vor allem im Bereich unterhalb ~ 60 K sehr gut überein. Die Abweichungen der Messung darüber hinaus lassen sich auf Ungenauigkeiten der Phononen-Korrektur zurückführen. In Abbildung 4.47 (rechts) ist die aus der spezifischen Wärme gewonnene magnetische Entropie S_m der aus der QMC Simulation berechneten Entropie gegenübergestellt. Für $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ erwartet man einen Wert von $\frac{2}{3} R \ln 2 = 3.84 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$. Auch hierbei ist die Übereinstimmung bei tiefen Temperaturen sehr gut, der experimentelle Wert bei Raumtemperatur von $\sim 4 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ liegt etwas über dem theoretischen Wert. Die spezifische Wärme lässt sich also wie die magnetische Suszeptibilität im Rahmen eines $S = 1/2$ Heisenberg Modells mit honeycomb Anordnung beschreiben.

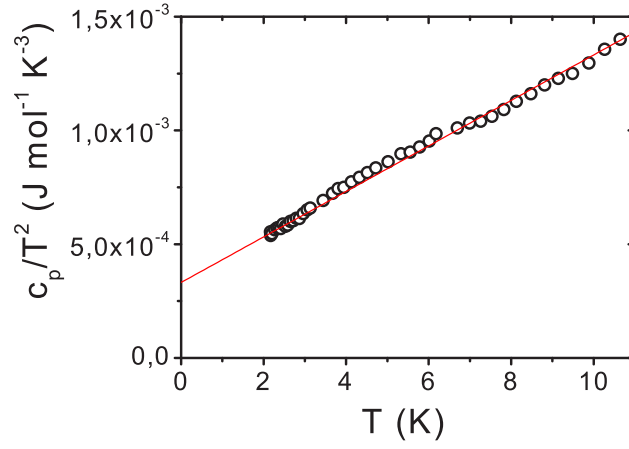


Abbildung 4.45: Spezifische Wärme von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ in der Auftragung c_p/T^2 und linearer Fit an die Daten (rot).

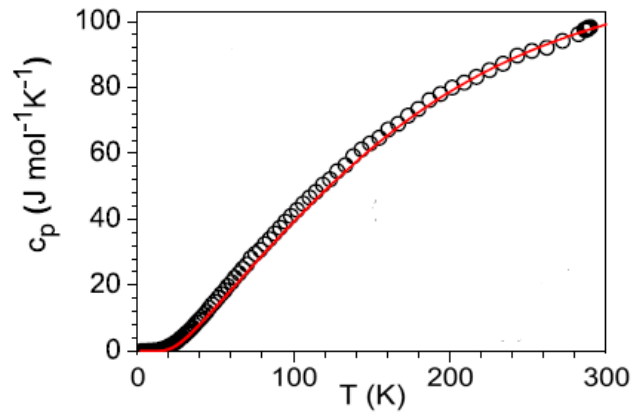


Abbildung 4.46: Spezifische Wärme von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ von Raumtemperatur bis 2 K zusammen mit einer Anpassung an die Daten (rote Linie, siehe Text).

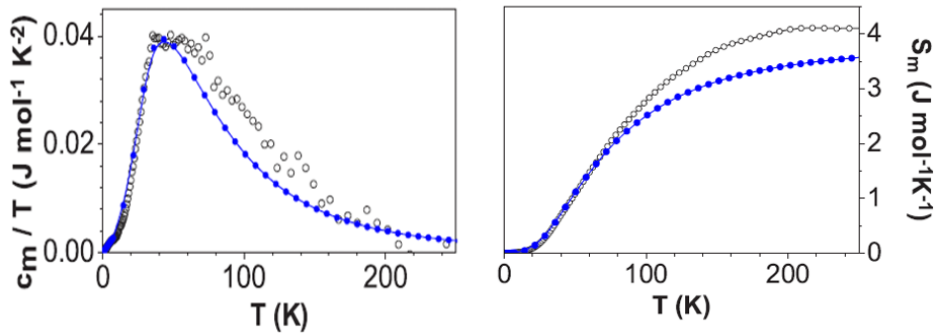


Abbildung 4.47: Links: Aus der Phononen-Korrektur extrahierter magnetischer Anteil der spezifische Wärme von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ (schwarze Kreise) im Vergleich mit dem aus QMC Simulation berechneten Verlauf (blau).

Rechts: Aus den Messdaten (schwarz) bzw. QMC Simulation (blau) gewonnene magnetische Entropie von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$.

4.3.6 Schlussbemerkung zum Magnetismus von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$

Die im Verlauf der vorliegenden Arbeit gemachten Neutronenbeugungsexperimente geben, wie die Messungen der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung, keinen Hinweis auf eine langreichweitige magnetische Ordnung der Cu^{2+} Ionen bei Temperaturen $T > 0$ K. Die gefundene unregelmässige Stapelung der $[(\text{Cu}/\text{V})\text{O}_5]$ Ebenen entlang der c -Achse, welche die Translationssymmetrie zerstört, untermauert diesen Befund, da hierdurch eine geordnete magnetische Wechselwirkung der Ebenen untereinander erschwert wird. Der Vergleich der magnetischen spezifischen Wärme c_m mit den QMC Simulationen des zweidimensionalen Heisenberg $S = 1/2$ honeycomb Systems weist dagegen auf kurzreichweitige magnetische Korrelationen innerhalb der Domänen hin, in Einklang mit den in Kataev *et al.* gemachten ESR Experimenten [186].

Die beobachteten Anomalien in $\chi(T)$ bei $T = 38$ K und $T \approx 30$ K resultieren eventuell aus Defektspins von nicht-zusammenhängenden $[(\text{Cu}/\text{V})\text{O}_5]$ Domänen. Effekte dieser Art sind von Untersuchungen an dünnen magnetischen Schichten wohlbekannt [210]. In eindimensionalen Spin Systemen wie CuGeO_3 können solche, durch strukturelle Defekte verursachte magnetische "Randspins" zu neuartigen Ordnungsphänomenen führen [211, 212, 213]. Die Auswirkungen von strukturellen Defekten auf die magnetischen Eigenschaften von zweidimensionalen Spin Systemen, wurden z.B. bei NiGa_2S_4 diskutiert [214].

4.4 InGaCuO₄ und In₂Ga₂CuO₇ - strukturelle Cu²⁺ / Ga³⁺ Unordnung

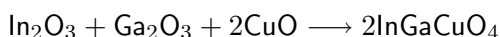
4.4.1 Einleitung

Verbindungen des Typs (A³⁺B³⁺O₃)_nB²⁺O mit n = 1, 2 werden seit einiger Zeit intensiv untersucht, was vor allem auf das grosse Interesse an den multiferroischen Eigenschaften der Ferrate mit A = Fe³⁺, B = Fe²⁺ zurückzuführen ist [215, 216, 217]. Die Verbindungen InGaCuO₄ und In₂Ga₂CuO₇ wurden vor einiger Zeit von Cann *et al.* untersucht, wobei eine ungewöhnliche Anomalie des elektrischen Widerstands und die Ausbildung einer ferroelektrischen Phase bei T ≈ 225 K beobachtet wurden [218]. DSC Messungen lassen darauf schliessen, dass es sich dabei um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt [218]. Um zu überprüfen, ob diese Übergänge, wie von Cann *et al.* vorgeschlagen, von einer magnetischen Ordnung begleitet werden, wurden im Verlauf der vorliegenden Arbeit Messungen der magnetischen Suszeptibilität an InGaCuO₄ und In₂Ga₂CuO₇ vorgenommen.

Da für In₂Ga₂CuO₇ bisher keine strukturellen Daten vorlagen, wurde die Kristallstruktur mittels Rietveld Verfeinerung von Pulverdiffraktogrammen untersucht. InGaCuO₄ und In₂Ga₂CuO₇ kristallisieren beide im hexagonalen Kristallsystem, isostrukturell zu YbFe₂O₄ bzw. Yb₂Fe₃O₇ [219, 220, 221]. Dabei stellt sich die Frage nach einer möglichen Anordnung der zwei- und dreiwertigen Kationen, welche bei den Ferraten in neuester Zeit sehr ausgiebig in der Literatur diskutiert wird [222, 223]. Diese zeigen eine Ladungsordnung der Fe²⁺ und Fe³⁺ Ionen in Abhängigkeit der Temperatur, welche entscheidend für die multiferroischen Eigenschaften der Verbindungen sind [224, 225]. Es wird sich herausstellen, dass eine Beschreibung von In₂Ga₂CuO₇ im Yb₂Fe₃O₇ Typ unzufrieden ist, da dieser eine strukturelle Ordnung der B³⁺ und B²⁺ Kationen impliziert, welche zumindest bei Raumtemperatur nicht vorliegt.

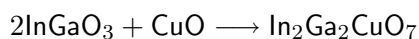
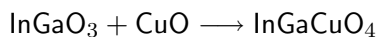
4.4.2 Synthese

Versucht man InGaCuO₄ direkt aus den Oxiden nach



darzustellen, so erhält man ein Gemenge aus etwa 50 % InGaCuO₄ und 50 % In₂Ga₂CuO₇, wie eine Phasenanalyse mittels Rietveld Verfeinerung zeigt. Das Pulverdiffraktogramm in Abbildung 4.48 wurde an einem Produktgemenge gemessen, welches durch Erhitzen von gründlich homogenisiertem In₂O₃, Ga₂O₃ und CuO im Verhältnis 1:1:2 bei 1250 °C für sieben Tage an Luft gewonnen wurde. Die Einwaage zielte also auf die Verbindung InGaCuO₄ ab, das Produkt enthält aber InGaCuO₄ und In₂Ga₂CuO₇ in etwa gleichen Anteilen. Die Analyse des Diffraktogramms zeigt keine weiteren Fremdphasenpeaks neben denen von InGaCuO₄ und In₂Ga₂CuO₇, eventuell vorhandene Kupferoxid Verunreinigungen sind also zumindest unterhalb der röntgenographischen Nachweisgrenze von ~ 5 %.

Dieses Problem lässt sich bei Verwendung von InGaO₃ als "precursor" umgehen. Die Darstellung von InGaCuO₄ und In₂Ga₂CuO₇ gelingt phasenrein nach folgendem Schema:



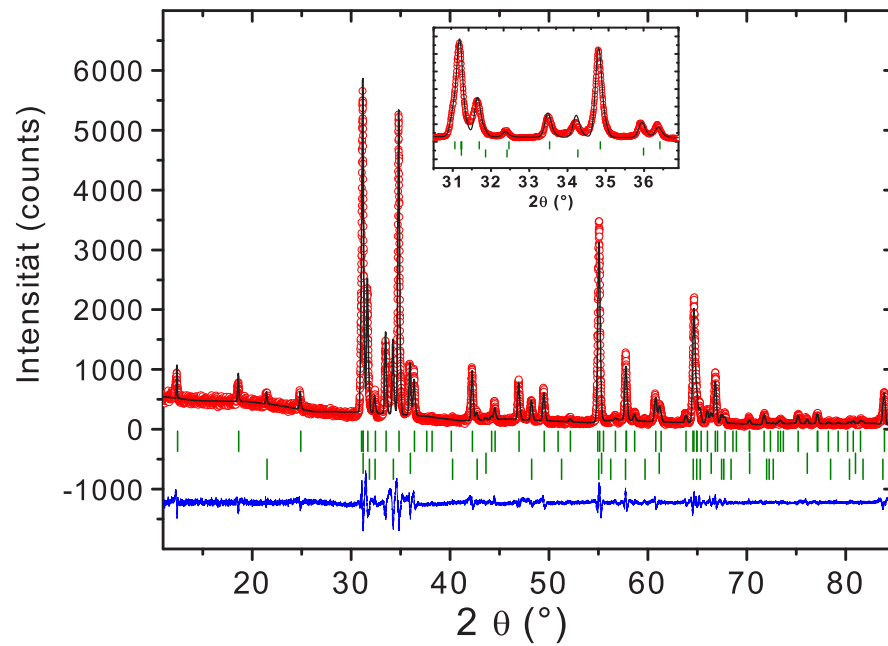


Abbildung 4.48: Pulverdiffraktogramm und zwei-Phasen Verfeinerung eines Produktgemenges aus InGaCuO₄ und In₂Ga₂CuO₇. Die roten Kreise stellen die Messpunkte dar, die schwarze Linie ist die Verfeinerung und die blaue Linie die Differenz zwischen beiden. Die obere Reihe der senkrechten grünen Balken markiert die möglichen Reflexlagen von In₂Ga₂CuO₇, die untere Reihe die von InGaCuO₄. Weitere Phasen sind nicht zu erkennen. Das Inset zeigt eine Vergrößerung im Winkelbereich von 30° bis 38°, bei der die Überlagerung mehrerer Peaks bei $\sim 31^\circ$ gut zu erkennen ist. Verfeinerungsparameter: $\chi^2 = 8.24$, $R_B(\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7) = 0.23$, $R_B(\text{InGaCuO}_4) = 0.20$.

InGaO_3 lässt sich nach Shannon [226] durch Erhitzen eines Gemenges aus In_2O_3 und Ga_2O_3 auf 1250°C für 24 Stunden erhalten. Die Darstellung von InGaCuO_4 und $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$ erfolgte durch inniges Verreiben der zu Tabletten gepressten stöchiometrischen Gemenge von InGaO_3 und CuO und anschliessendes Erhitzen auf 1100°C (InGaCuO_4) bzw. 1250°C ($\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$) für 72 Stunden, mit einer Aufheizrate von $250^\circ/\text{h}$ und Abkühlen durch Ausschalten des Ofens. Beide Verbindungen liegen als ockerfarbene homogene Pulver vor, eine Darstellung von Einkristallen gelang nicht.

4.4.3 Kristallstruktur von InGaCuO_4

Die quaternäre Verbindung InGaCuO_4 wurde schon 1965 in einer Arbeit von O. Schmitz-DuMont und H. Kasper beschrieben [227]. Darin untersuchen die Autoren mehrere Oxide der Zusammensetzung $\text{InM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Co, Cu, Zn}$ und $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Ga}$) und untersuchen diese mittels UV-Vis Spektroskopie und Pulver Röntgendiffraktometrie. Anhand dieser Messungen wird ein Strukturvorschlag erstellt, welcher später mittels Einkristallstrukturanalyse von A. Roesler und D. Reinen vervollständigt wird [219]. An den im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Proben wurden Pulver Röntgenbeugungsdiagramme aufgenommen, an welchen eine Rietveld Verfeinerung mit dem von Roesler und Reinen vorgeschlagenen Strukturmodell gelang, siehe Abbildung 4.49. Die so erhaltenen Atomlagen und interatomaren Abstände finden sich in Tabelle 4.9 und 4.10.

InGaCuO_4 kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}m$ (No. 166) isostrukturell zu YbFe_2O_4 [228]. Die Gitterkonstanten ergeben sich aus der Rietveld Verfeinerung zu $a = 3.3557(5) \text{ \AA}$ und $c = 24.8122(7) \text{ \AA}$, in guter Übereinstimmung mit den Werten von Roesler und Reinen [219]. Eine Ansicht der Struktur zeigt Abbildung 4.50, hier wird der schichtartige Aufbau der Verbindung deutlich. Indium liegt trigonal gestaucht oktaedrisch von O1 koordiniert vor und bildet kantenverknüpfte Schichten innerhalb der (a,b) Ebene mit Stapelfolge $ABAB$. Zwischen diesen $[\text{InO}_6]$ Schichten liegen Doppelschichten aus trigonalen Bipyramiden $[\text{MO}_5]$. Diese bilden sich aus Schichten mit eckenverknüpften $[\text{MO}_5]$ Einheiten. Durch Kantenverknüpfung zweier Schichten über O2 ergibt sich eine Doppelschicht, siehe Abbildung 4.51 rechts. Die Sauerstoffe O2^{eq} in der Ebene einer Schicht sind somit zugleich die axialen Sauerstoffe O2^{ax} der benachbarten Schicht und umgekehrt. Die Symmetrie der $[\text{MO}_5]$ Einheiten ist von D_{3h} reduziert auf C_{3v} , was durch die Auslenkung des M-Kations aus dem Zentrum entlang der c -Achse bewirkt wird. Dadurch wird eine Reduzierung des M-M Abstands ermöglicht, siehe Abbildung 4.50. Der axiale Metall-Sauerstoff Abstand $\text{M-O2} = 2.087 \text{ \AA}$ ist etwas grösser als der äquatoriale Abstand $\text{M-O2} = 1.954 \text{ \AA}$, was auf die einfache Besetzung des d_{z^2} Orbitals des $\text{Cu}^{2+} 3d^9$ Ions in (verzerrt) trigonal-bipyramidalen Koordination zurückgeführt werden kann. Die Metallage M ist statistisch je zur Hälfte von Cu^{2+} und Ga^{3+} besetzt. Eine eventuelle strukturelle Ordnung der Ionen ist aufgrund der nahezu gleichen Streufaktoren von Cu^{2+} und Ga^{3+} für Röntgenstrahlung nur schwer experimentell nachzuweisen. Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass in der isostrukturellen Verbindung LuFe_2O_4 das Auftreten einer geordneten Anordnung von Fe^{2+} und Fe^{3+} in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet wurde, wobei bei Raumtemperatur eine statistische Verteilung vorliegt [222]. Die gefundenen interatomaren Abstände In-O1 von 2.165 \AA und der mittlere Abstand $(\text{Cu}^{2+}/\text{Ga}^{3+})\text{-O}$ von 1.976 \AA stimmt gut mit der Summe der Ionenradien von 2.2 \AA bzw. 2.0 \AA nach Shannon überein [86].

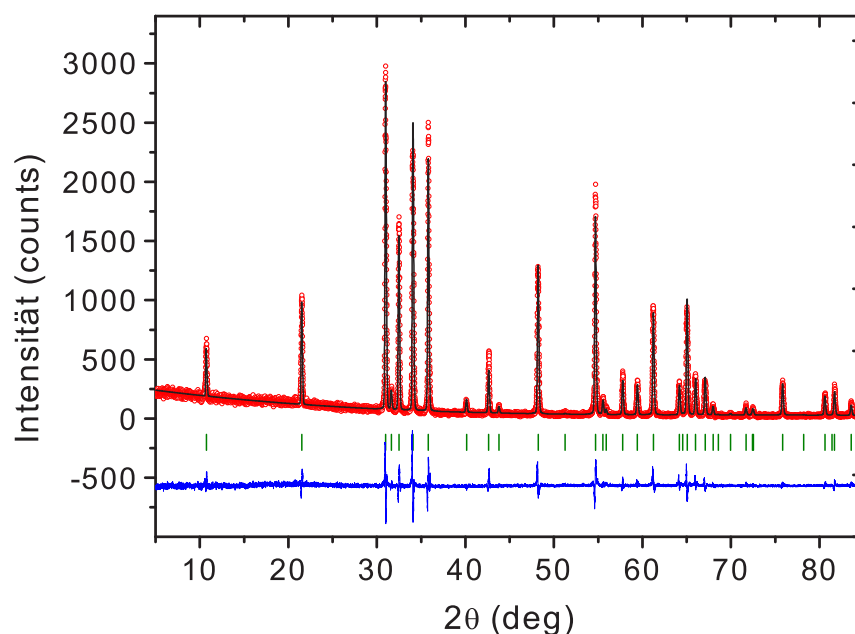


Abbildung 4.49: Pulverdiffraktogramm von InGaCuO₄ gemessen mit Cu-K_α Strahlung. Die roten Kreise stellen die Messpunkte dar, die schwarze durchgezogene Linie ist ein LeBail Fit an die Daten. Die blaue Linie ist die Differenz zwischen Messung und Verfeinerung, die senkrechten grünen Balken geben die möglichen Bragg-Peaklagen bezogen auf die Einheitszelle R $\bar{3}$ m an.

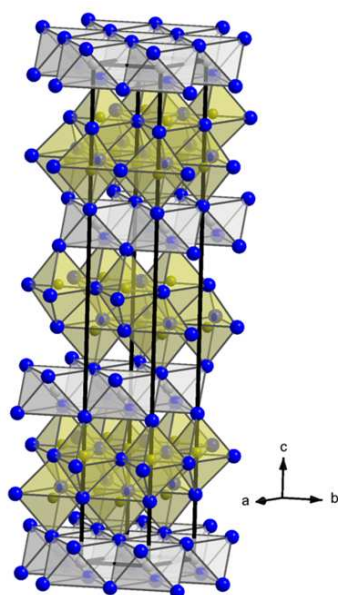


Abbildung 4.50:

Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von InGaCuO₄. Indium Atome sind hell-grau gezeichnet, Sauerstoff Atome sind blau. Die gelben trigonalen Bipyramiden sind statistisch zur Hälfte von Cu²⁺ und Ga³⁺ besetzt.

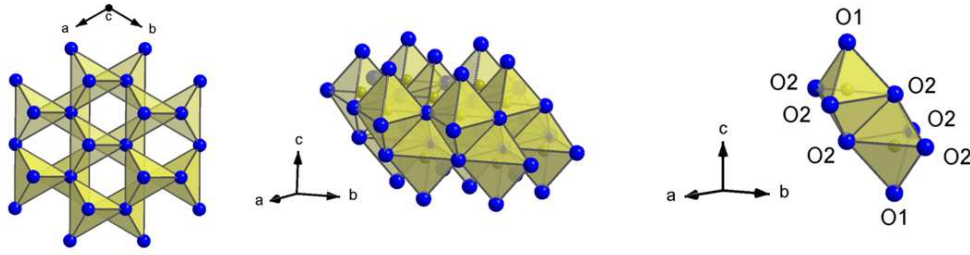


Abbildung 4.51: Links und Mitte: Aufsicht auf und seitliche Ansicht der $[\text{MO}_5]$ Doppelschichten in InGaCuO_4 , $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, Ga^{3+} . Die Kantenverknüpfung der $[\text{MO}_5]$ Einheiten zu Doppelschichten ist rechts gezeigt.

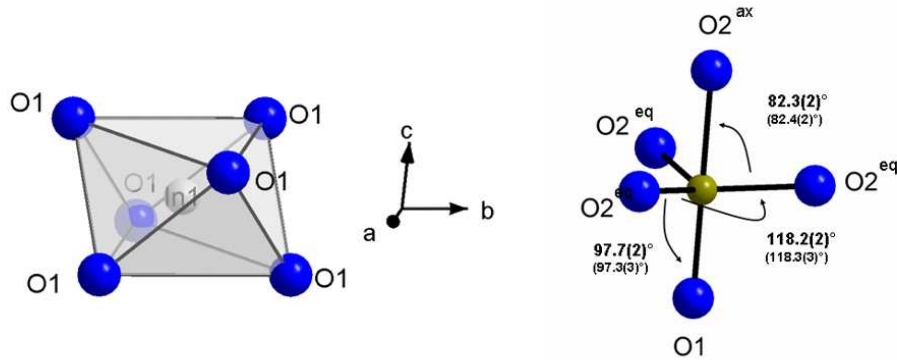


Abbildung 4.52: $[\text{InO}_6]$ und $[\text{MO}_5]$ Polyeder in InGaCuO_4 . Die Winkelangaben stammen aus der Rietveldverfeinerung, Werte in Klammern aus Roesler, Reinen [219].

Tabelle 4.9: Lageparameter und isotrope Auslenungskoeffizienten B_{iso} von InGaCuO_4 aus Rietveld Verfeinerung. Gitterkonstanten: $a = 3.3557(5) \text{ \AA}$, $c = 24.8122(7) \text{ \AA}$. Raumgruppe $R\bar{3}m$ (No. 167). Verfeinerungsparameter: $\chi^2 = 5.28$, $R\text{-Bragg} = 5.17$.

Atom	Lage	Besetzung	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
In	3a	1	0	0	0	0.82(3)
M^i	6c	1	0	0	0.2139(6)	0.75(3)
O1	6c	1	0	0	0.2944(3)	1.41(4)
O2	6c	1	0	0	0.1298(2)	2.18(4)

ⁱ statistisch zu jeweils 1/2 mit Cu^{2+} und Ga^{3+} besetzt

Tabelle 4.10: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel von InGaCuO₄ bei Raumtemperatur in Grad und Å aus Rietveld Verfeinerung und Vergleich mit Literaturangaben aus Einkristalldiffraktion von Roesler und Reinen [219]. M = Cu²⁺/Ga³⁺.

	Roesler, Reinen [219]	Rietveld Verfeinerung
In-O1	2.195(5)	2.165(4)
M-O2 ^{eq}	1.953(2)	1.954(2)
M-O2 ^{ax}	2.11(1)	2.09(2)
M-O1	1.92(1)	1.99(2)
M-M ⁱ	3.056(4)	3.04(2)
M-M ⁱⁱ	3.354(3)	3.36(2)
∠O1-In-O1	101.6(2) (6×)	101.6(2) (6×)
	78.3(2) (6×)	78.4(2) (6×)

ⁱzwischen zwei Schichten einer Doppelschicht

ⁱⁱinnerhalb einer Schicht

4.4.4 Kristallstruktur von In₂Ga₂CuO₇

In₂Ga₂CuO₇ konnte schon 1984 von Kimizuka und Takayama anhand von Pulver Röntgendiffraktion identifiziert werden [220]. Danach kristallisiert diese Verbindung isostrukturell zu Yb₂Fe₃O₇ [229], wobei Cu²⁺ den Platz des Fe²⁺ Ions und Ga³⁺ den Platz des Fe³⁺ besetzt. Kimizuka und Takayama konnten die Gitterkonstanten der hexagonalen Einheitszelle (*P*6₃/*mmc*) bestimmen zu $a = 3.3319(1)$ Å und $c = 28.697(2)$ Å. Eine detaillierte strukturelle Untersuchung mittels Röntgen Pulverdiffraktometrie war im Jahr 1984 jedoch noch nicht möglich, dies soll in der vorliegenden Arbeit nachgeholt werden.

Abbildung 4.53 zeigt das Pulverdiffraktogramm einer phasenreinen Probe von In₂Ga₂CuO₇, zusammen mit einer Verfeinerung der Daten. Die aus der Rietveld Verfeinerung im Yb₂Fe₃O₇ Typ (*P*6₃/*mmc*) erhaltenen Lageparameter und isotropen Auslenkungskoeffizienten B_{iso} sind in Tabelle 4.11 aufgeführt, Tabelle 4.12 gibt einen Überblick über ausgewählte Abstände und Winkel. Im Yb₂Fe₃O₇ Typ besetzen In³⁺, Ga³⁺ und Cu²⁺ jeweils unterscheidbare kristallographische Lagen. Abbildung 4.54 zeigt eine Ansicht der Kristallstruktur. In₂Ga₂CuO₇ besteht aus Schichten entlang der *c*-Achse von kantenverknüpften [InO₆] Ebenen (grau), zwischen denen eckenverknüpfte [(M2)O₅] Ebenen (orange) angeordnet sind. Diese wiederum sind von [(M1)O₅] Doppelebenen getrennt (ockerfarben). Die Doppelebenen bilden sich wie bei InGaCuO₄ aus Kantenverknüpfung zweier eckenverknüpfter [(M1)O₅] Schichten, siehe Abbildung 4.55 links. Im Yb₂Fe₃O₇ Strukturtyp ist die 4*f* Lage M1 vollständig von Ga³⁺ besetzt, die 2*b* Lage M2 vollständig von Cu²⁺. Dies führt zu [GaO₅] Doppelschichten (ockerfarben in Abb. 4.54) und einfachen [CuO₅] Schichten (orangefarben in Abb. 4.54).

Auffällig ist die strukturelle Verwandtschaft beider Indium-Galium-Kupfer-Oxide, welche eine Schreibweise als InGaCuO₄(InGaO₃)_{*n*} mit $n = 0, 1$ nahelegt. In₂Ga₂CuO₇ entsteht durch sukzessives Einfügen von hexagonalen InGaO₃ Schichten in InGaCuO₄. Die regelmässige Anordnung der Ga³⁺ und Cu²⁺ Ionen, welche das Yb₂Fe₃O₇ Strukturmodell vorgibt scheint in

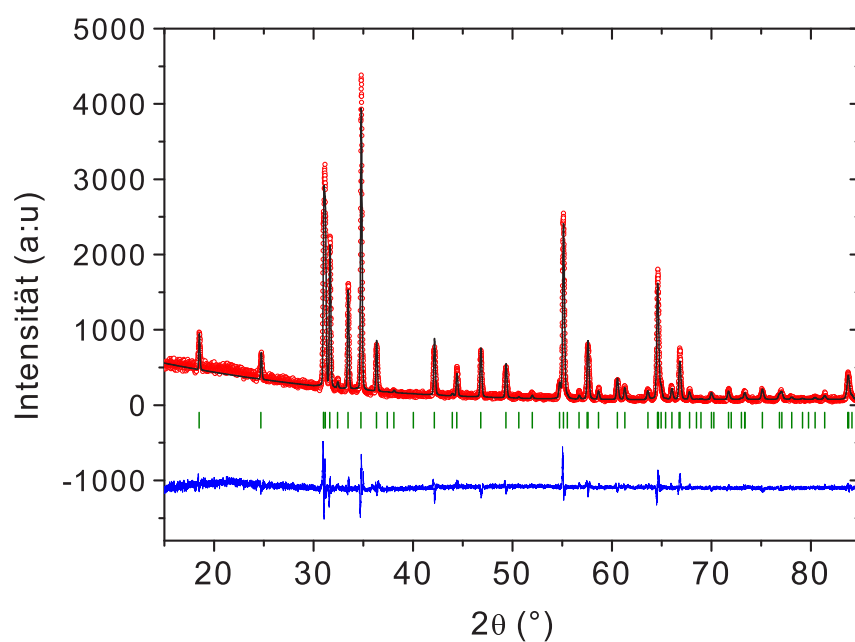


Abbildung 4.53: Pulverdiffraktogramm von $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$ gemessen mit Cu-K_α Strahlung. Die roten Kreise stellen die Messpunkte dar, die schwarze durchgezogene Linie entspricht einem LeBail Fit an die Daten. Die blaue Linie ist die Differenz zwischen Messung und Verfeinerung und die senkrechten grünen Balken geben die möglichen Peaklagen der Einheitszelle in $P6_3/mmc$ an.

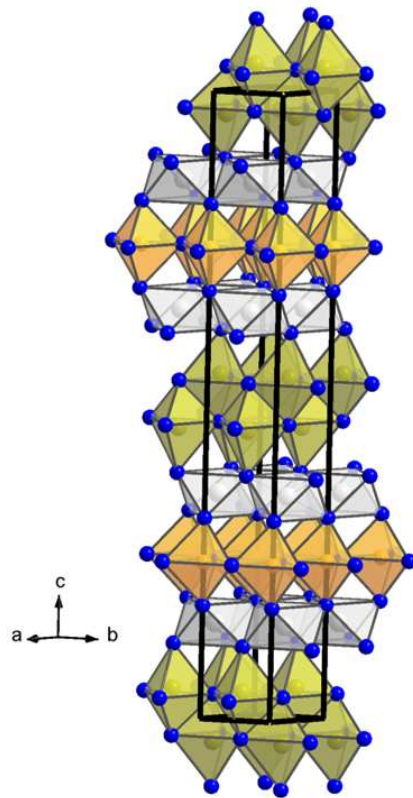


Abbildung 4.54: Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von In₂Ga₂CuO₇. Indium Atome sind hell-grau gezeichnet, Sauerstoff Atome sind blau. Orangene Polyeder kennzeichnen [(M1)O₅] Schichten, die gelben Polyeder bilden [(M2)O₅] Doppelschichten. Weitere Erläuterungen finden sich im Text.

Wirklichkeit nicht realisiert zu sein. Stattdessen besetzen Galium und Kupfer die $4f$ Lage (M1), welche die Doppelebenen ausmacht, statistisch verteilt jeweils zur Hälfte, wie in InGaCuO₄. Die $2b$ Lage (M2) ist vollständig von Galium besetzt, so dass sich eine einfache eckenverknüpfte [GaO₅] Schicht ergibt. Tatsächlich lässt sich das gemessene Pulverdiffraktogramm von In₂Ga₂CuO₇ ebenso gut mit statistischer Besetzung von Cu²⁺ und Ga³⁺ verfeinern. Die so erhaltenen strukturellen Parameter finden sich zusammen mit den Verfeinerungsparametern in Tabelle 4.11. Tabelle 4.12 listet einige ausgewählte interatomare Abstände und Winkel. Wie in InGaCuO₄ stellt sich nun wieder die Frage nach einer möglichen Anordnung der Ga³⁺ und Cu²⁺ Ionen innerhalb der [MO₅] Doppelschichten, welche jedoch aufgrund der nahezu gleichen Streufaktoren beider Ionen in einem Röntgenbeugungsexperiment kaum zu beantworten ist.

Tabelle 4.11: Lageparameter und isotrope Auslenungskoeffizienten B_{iso} von $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$ aus Rietveld Verfeinerung im $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ Typ und mit statistischer Besetzung der $\text{Ga}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 4f Lage. Raumgruppe $P6_3/mmc$ (No. 194)

$\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ Typ:
 $a = 3.3328(4) \text{ \AA}$, $c = 28.864(1) \text{ \AA}$, $V = 277.65(7) \text{ \AA}^3$
 Verfeinerungsparameter: $\chi^2 = 9.63$, R-Bragg = 29.11

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
In	4f	1/3	2/3	0.1475(2)	0.63(3)
Ga	4f	2/3	1/3	0.4574(5)	0.44(9)
Cu	2b	0	0	0.25	0.78(5)
O1	4f	1/3	2/3	0.465(4)	1.14(5)
O2	4f	2/3	1/3	0.385(4)	2.06(5)
O3	4e	0	0	0.324(5)	2.12(5)
O4	2c	1/3	2/3	0.25	1.94(5)

Statistische Besetzung von $\text{Ga}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$:
 $a = 3.3327(3) \text{ \AA}$, $c = 28.8525(6) \text{ \AA}$, $V = 277.53(5) \text{ \AA}^3$
 Verfeinerungsparameter: $\chi^2 = 8.31$, R-Bragg = 24.80

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
In	4f	1/3	2/3	0.148(3)	0.51(4)
M^i	4f	2/3	1/3	0.454(2)	0.87(7)
Ga	2b	0	0	0.25	0.58(9)
O1	4f	1/3	2/3	0.472(6)	1.62(3)
O2	4f	2/3	1/3	0.386(6)	2.78(6)
O3	4e	0	0	0.326(5)	2.11(2)
O4	2c	1/3	2/3	0.25	1.46(5)

ⁱ statistisch zu jeweils 1/2 mit Cu^{2+} und Ga^{3+} besetzt.

Tabelle 4.12: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel von In₂Ga₂CuO₇ bei Raumtemperatur im Yb₂Fe₃O₇ Typ und bei statistischer Besetzung der Ga³⁺/Cu²⁺ 4f Lage in Grad und Å, bestimmt aus Rietveld Verfeinerung.

	Yb ₂ Fe ₃ O ₇ Typ	Ga ³⁺ /Cu ²⁺ statistisch besetzt
In-O2	2.141(5)	2.160(9)
In-O3	2.093(6)	2.065(6)
M1 ⁱ -O1 ^{eq}	1.937(1)	1.989(2)
M1 ⁱ -O1 ^{ax}	2.240(1)	2.118(2)
M1 ⁱ -O2	2.090(1)	1.980(2)
M2 ⁱⁱ -O4	1.924(1)	1.924(1)
M2 ⁱⁱ -O3	2.136(1)	2.190(2)
M1-M1 ⁱⁱⁱ	3.12(2)	3.25(1)
M1-M1 ^{iv}	3.33(1)	3.33(1)
∠O2-In-O2 (3×)	102.24(1)	99.46(1)
∠O3-In-O3 (3×)	105.56(1)	107.74(1)
∠O2-In-O3 (6×)	76.05(1)	76.09(1)
∠O2-In-O3 (6×)	177.16(1)	172.92(1)
∠O2-M1-O1 (3×)	96.50(1)	104.94(1)
∠O1-M1-O1 (3×)	83.50(1)	75.05(1)
∠O1-M1-O1 (3×)	118.74(1)	113.6(1)

ⁱM1 = Ga³⁺ im Yb₂Fe₃O₇ Typ,

M1 = Ga³⁺/Cu²⁺ im Model mit statistischer Besetzung

ⁱⁱM2 = Cu²⁺ im Yb₂Fe₃O₇ Typ,

M2 = Ga³⁺ im Model mit statistischer Besetzung

ⁱⁱⁱzwischen zwei Schichten einer Doppelschicht

^{iv}innerhalb einer Schicht

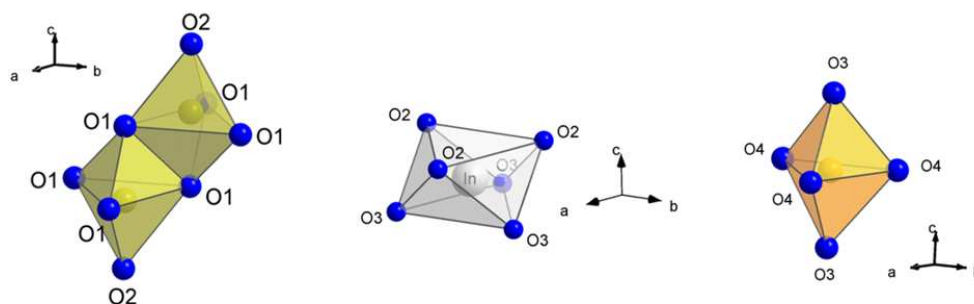


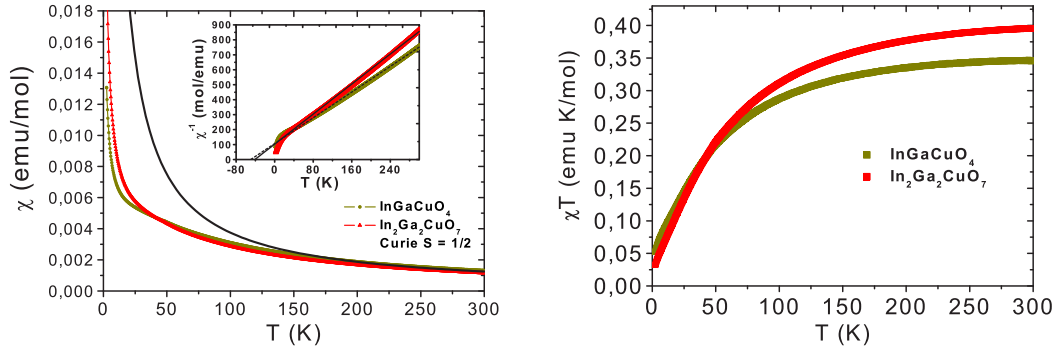
Abbildung 4.55: Kantenverknüpfung der $[(M1)O_5]$ Polyeder (links), $[InO_6]$ Polyeder (Mitte) und $[M2O_5]$ trigonale Bipyramide in $In_2Ga_2CuO_7$ (rechts).

4.4.5 Magnetismus

Einen weiteren Hinweis für das Vorliegen einer statistischen Besetzung von Galium und Kupfer in $In_2Ga_2CuO_7$ liefern Messungen der magnetischen Eigenschaften beider Verbindungen. Eine regelmässige Anordnung der $S = 1/2$ Cu^{2+} Ionen auf einem Dreiecksgitter, welche das $Yb_2Fe_3O_7$ Strukturmodell vorgibt, sollte sich in einem anderen Magnetisierungsverhalten äussern als eine ungeordnete Verteilung der Cu^{2+} $S = 1/2$ Ionen. Der Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ sollte daher für beide Verbindungen unterscheidbar sein. Abbildung 4.56 zeigt den Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ beider Verbindungen, gemessen in einem äusseren Feld von $H = 1$ T. Anzeichen für eine magnetische Ordnung sind nicht zu erkennen, insbesondere im Temperaturbereich um 220 K. Die von Cann *et al.* gefundenen dielektrischen Übergänge und Anomalien des elektrischen Widerstands von $InGaCuO_4$ und $In_2Ga_2CuO_7$ bei $T \approx 220$ K sind also nicht wie von den Autoren antizipiert [218] von magnetischen Übergängen begleitet.

Beide Kurven weisen in etwa den gleichen Temperaturverlauf auf. Von 300 K bis etwa 150 K lassen sich beide Messungen durch ein Curie-Gesetz für $S = 1/2$ beschreiben, wie die schwarze durchgezogene Linie zeigt. Bei tieferen Temperaturen gibt es allerdings erhebliche Abweichungen, insbesondere ist im Bereich um ~ 20 K in beiden Kurven ein leichter Knick zu beobachten. Dieser ist auch in der inversen Auftragung $\chi^{-1}(T)$ im Inset gut zu erkennen. Ebenso wird in der Auftragung χT gegen die Temperatur, Abbildung 4.56 rechts, die Abweichung der Suszeptibilität von einem einfachen Curie Gesetz deutlich. Unterhalb von etwa 150 K fallen die Kurven beider Verbindungen stark ab, was auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Cu^{2+} Ionen hinweist. Der sehr ähnliche Verlauf der Suszeptibilitätskurven legt den Schluss nahe, dass beiden Verbindungen dieselbe magnetische Struktur zugrunde liegt, und damit in beiden Verbindungen eine statistische Anordnung der Cu^{2+} Ionen vorliegt.

Messungen der Magnetisierung gegen ein externes Magnetfeld wurden bei einer Temperatur von $T = 2.5$ K durchgeführt, siehe Abbildung 4.57 (links). Eine Sättigung der Magnetisierung ist bis zu einem Feld von 14 T nicht zu beobachten, was wie die Messungen der Suszeptibilität auf starke Wechselwirkungen der magnetischen Ionen in $InGaCuO_4$ und $In_2Ga_2CuO_7$ hindeutet. Aus dem Verlauf der Kurven lässt sich durch Anpassung mit einer Brillouin Funktion für $S = 1/2$ ein verbleibendes Restmoment für beide Proben ermitteln. Es ergeben sich Werte von

**Abbildung 4.56:**

Links: Magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ von InGaCuO₄ und In₂Ga₂CuO₇ von 2.5 K bis 300 K, gemessen in einem äusseren Feld von $H = 1$ T (FC). Zum Vergleich ist die Curie Kurve für paramagnetische $S = 1/2$ eingezeichnet. Das Inset zeigt den Verlauf der inversen Suszeptibilität $\chi^{-1}(T)$ mit linearen Fits an die Daten.

Rechts: Suszeptibilität von InGaCuO₄ und In₂Ga₂CuO₇ in der Auftragung χT gegen T . Beide Messungen wurden von Oliver Heyer am II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln an Pulverpresslingen durchgeführt.

etwa 5 % magnetischer Defekte in InGaCuO₄ und ~ 10 % in In₂Ga₂CuO₇ für den Gesamtverlauf der magnetischen Beiträge. Durch die zusätzliche [GaO₅] Schicht in In₂Ga₂CuO₇ ist diese Verbindung anfälliger für Störungen auf atomarer Ebene, so dass die höhere Defektkonzentration nicht verwundert. Zieht man den Beitrag der paramagnetischen Defekte von den gemessenen $\chi(T)$ Kurven ab, so ergibt sich der in Abbildung 4.57 rechts gezeigte Verlauf. Beide Kurven weisen im Bereich um ~ 20 K ein Plateau auf, welches sich in den Rohdaten durch den abrupten Knick bei dieser Temperatur zeigt.

Die inversen Suszeptibilitätskurven wurden über den gesamten Temperaturbereich mit einer linearen Funktion angefitet, siehe Inset der Abbildung 4.56 (links). Daraus ergeben sich die Curie-Weiss Temperaturen von $\Theta \approx -50$ K für InGaCuO₄ und $\Theta \approx -41$ K für In₂Ga₂CuO₇. In beiden Verbindungen liegen also antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Cu²⁺ 3d⁹ Ionen vor. Der Temperaturverlauf $\chi(T)$ lässt allerdings nicht auf die Ausbildung einer langreichweitigen magnetischen Ordnung schliessen. Diese Beobachtung deckt sich mit Magnetisierungsmessungen an den isostrukturellen Verbindungen YbGaCuO₄ und LuGaCuO₄ von Yoshii *et al.* [215], siehe Abbildung 4.58. Die Curie-Weiss Temperatur von $\Theta = -50$ K für LuGaCuO₄ stimmt sehr gut mit dem hier ermittelten Wert für InGaCuO₄ überein. Aufgrund des zusätzlichen paramagnetischen Beitrags der ungepaarten f -Elektronen von Yb³⁺ weist YbGaCuO₄ einen etwas grösseren Wert von $\Theta = -90$ K auf [215]. Die Magnetisierungsmessung von LuGaCuO₄ zeigt bei Temperaturen um ~ 20 K den gleichen abrupten Knick wie die $\chi(T)$ Messungen von InGaCuO₄ und In₂Ga₂CuO₇. Bei YbGaCuO₄ wird dieser Effekt durch den f -Elektronen Magnetismus überdeckt. In den korrigierten Daten zeigt sich dieser Knick in dem Plateau in $\chi(T)$ um ~ 20 K in Abbildung 4.57 rechts. Ein solches Verhalten wird für frustrierte magnetische Wechselwirkungen etwa in Kagomé Systemen beobachtet [230]. Die beobachteten antiferromagnetischen Wechselwirkungen in InGaCuO₄, In₂Ga₂CuO₇ und

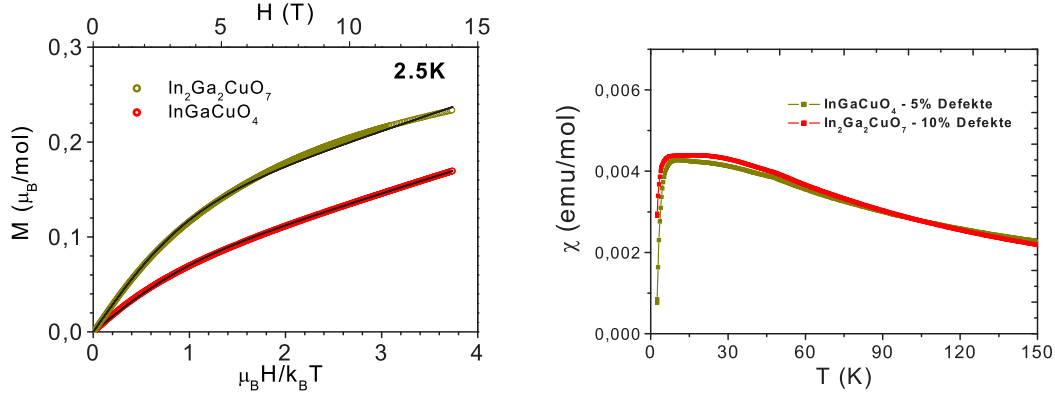


Abbildung 4.57: Links: Magnetisierung gegen äusseres Feld $M(H)$ von InGaCuO_4 und $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$ bei $T = 2.5 \text{ K}$, zusammen mit Anpassung an die Daten mit einer Brillouin Funktion für $S = 1/2$. Messungen von Oliver Heyer, II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln.

Rechts: Magnetische Suszeptibilität von InGaCuO_4 und $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$ nach Abzug des Beitrags der aus den $M(H)$ Messungen bestimmten Restmomente.

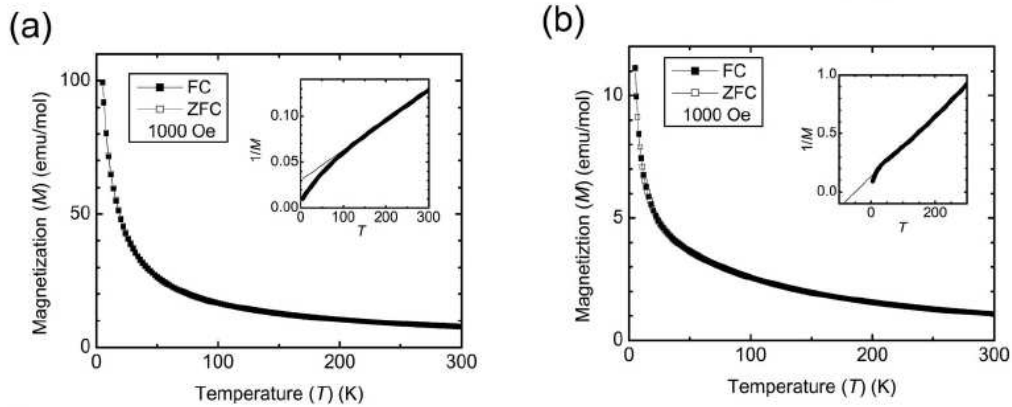


Abbildung 4.58: Temperaturverlauf der Magnetisierung von (a) YbGaCuO_4 und (b) LuGaCuO_4 in einem äusseren Feld von $1000 \text{ Oe} = 0.1 \text{ T}$ nach Yoshii *et al.* [215]. Die Insets zeigen jeweils die reziproke Auftragung der Magnetisierung.

LuGaCuO₄ weisen also anscheinend einen gewissen Frustrationsgrad auf, was die Abwesenheit langreichweitiger Ordnung bis 2.5 K verständlich macht. Bei einer statistischen Besetzung der [MO₅] Doppelschichten mit Ga³⁺ und Cu²⁺ im Verhältnis 1:1 ist eine Anordnung, bei welcher die magnetischen Cu²⁺ Ionen zumindest auf kleinen Längenskalen geometrisch frustriert vorliegen, nicht zu vermeiden. Die Ausbildung solcher frustrierter Einheiten scheint in InGaCuO₄ und In₂Ga₂CuO₇ realisiert zu sein, wie durch die Messungen der magnetischen Eigenschaften suggeriert wird. Vorstellbar wäre z.B. eine Anordnung als Cu²⁺ Trimere, welche bei der Verteilung der Cu²⁺ und (unmagnetischen) Mo⁶⁺ Ionen im hexagonalen La₄Cu₃MoO₁₂ beobachtet werden [182, 180].

4.4.6 In₂Ga₂ZnO₇

Der Einsatz von Verbindungen des Typs In₂O₃(ZnO)_m, mit $m = 2-10$, sowie InGaZnO₄ als transparente Elektroden wird zur Zeit in der elektronischen Industrie diskutiert, da sie einige Vorteile gegenüber dem meist benutzten ITO ("Indium-Tin-Oxide") haben [231]. In₂Ga₂ZnO₇ kristallisiert isostrukturell zu In₂Ga₂CuO₇ [232]. Während für InGaZnO₄ strukturelle Daten aus einer Einkristallstrukturanalyse vorliegen [233], sind für In₂Ga₂ZnO₇ bisher nur die Werte der Gitterkonstanten in der Literatur zugänglich [232]. Um diese Lücke zu füllen, wurde im Verlauf der vorliegenden Arbeit eine In₂Ga₂ZnO₇ Pulverprobe synthetisiert. Die Darstellung erfolgte dabei analog zur Darstellung von In₂Ga₂CuO₇ über InGaO₃ und CuO. Aufgrund des höheren Schmelzpunktes von ZnO (Smp. 1975 °C) gegenüber CuO (Smp. 1336 °C) wurde die Reaktion bei einer höheren Temperatur von 1400 °C für drei Tage an Luft vorgenommen. Abbildung 4.59 zeigt ein gemessenes Pulverdiffraktogramm von In₂Ga₂ZnO₇ zusammen mit einer Verfeinerung. Darin ist das Auftreten einiger Fremdphasenreflexe von InGaZnO₄ und InGaZn₂O₅ zu beobachten, welche bei der Verfeinerung berücksichtigt werden konnten. Die aus der Rietveld Verfeinerung bestimmten Gitterkonstanten von $a = 3.3072(2)$ Å und $c = 29.4334(4)$ Å (Yb₂Fe₃O₇ Typ) bzw. $a = 3.3066(6)$ Å und $c = 29.435(9)$ Å (statistische Besetzung) stimmen in etwa mit den von Kimizuka und Mohri angegebenen Werten von $a = 3.308$ Å und $c = 29.49$ Å überein [232]. Das im Vergleich zu In₂Ga₂CuO₇ etwas grössere Zellvolumen von 278.7 Å³ (In₂Ga₂CuO₇: 277.53 Å³) wird durch den etwas grösseren Radius des Zn²⁺ Ions von 0.68 Å im Vergleich zu 0.65 Å des Cu²⁺ Ions verständlich. Die Lageparameter von In₂Ga₂ZnO₇ aus der Rietveldverfeinerung im Yb₂Fe₃O₇ Typ und bei statistischer Besetzung mit Zn²⁺/Ga³⁺ sind in Tabelle 4.13 zusammen mit den isotropen Auslenkungskoeffizienten B_{iso} aufgelistet. Tabelle 4.14 gibt eine Auswahl von interatomaren Abständen und Winkeln. Auch hier ist natürlich zu berücksichtigen, dass die durch das Yb₂Fe₃O₇ vorgegebene Anordnung der Zn²⁺ und Ga³⁺ Ionen nicht den tatsächlichen Gegebenheiten entspricht. Vielmehr liegt auch in In₂Ga₂ZnO₇ eine statistische Besetzung der Zink und Galium Ionen vor, wie sie für In₂Ga₂CuO₇ in Abbildung 4.54 dargestellt ist.

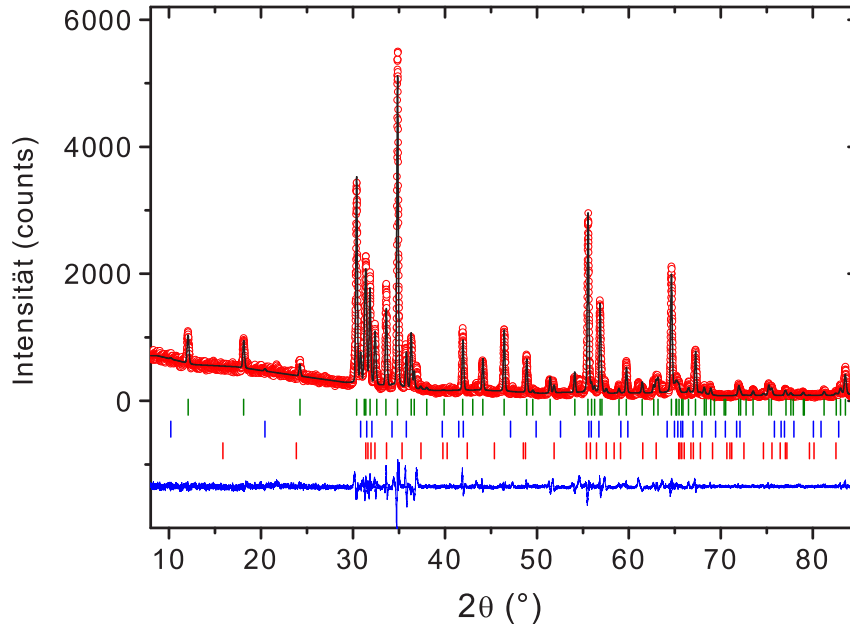


Abbildung 4.59: Pulverdiffraktogramm von $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ gemessen mit Cu-K_α Strahlung. Die roten Kreise stellen die Messpunkte dar, bei der schwarzen durchgezogenen Linie handelt es sich um einen drei Phasen LeBail Fit an die Daten. Die blaue Linie ist die Differenz zwischen Messung und Verfeinerung. Die senkrechten grünen Balken geben die möglichen Peaklagen der Einheitszelle von $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ an, die blauen Balken die Bragg Reflexlagen der InGaZnO_4 Fremdphase und die roten senkrechten Balken der Fremdphase $\text{InGaZn}_2\text{O}_5$. Verfeinerungsparameter: $\chi^2 = 6.75$ R; $R_B(\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7) = 0.07$, $R_B(\text{InGaZnO}_4) = 0.23$, $R_B(\text{InGaZn}_2\text{O}_5) = 0.33$.

Tabelle 4.13: Lageparameter und isotrope Auslenungskoeffizienten B_{iso} von In₂Ga₂ZnO₇ aus Rietveld Verfeinerung im Yb₂Fe₃O₇ Typ und mit statistischer Besetzung der Ga³⁺/Zn²⁺ 4f Lage. Raumgruppe $P6_3/mmc$ (No. 194)

Yb₂Fe₃O₇ Typ:
 $a = 3.3072(2) \text{ \AA}$, $c = 29.4334(4) \text{ \AA}$, $V = 278.80(7) \text{ \AA}^3$
 Verfeinerungsparameter: $\chi^2 = 9.03$, R-Bragg = 19.91

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
In	4f	1/3	2/3	0.1484(8)	0.51(5)
Ga	4f	2/3	1/3	0.456(1)	0.55(9)
Zn	2b	0	0	0.25	1.26(1)
O1	4f	1/3	2/3	0.4635(7)	1.98(6)
O2	4f	2/3	1/3	0.3908(7)	1.63(5)
O3	4e	0	0	0.3235(5)	2.47(4)
O4	2c	1/3	2/3	0.25	1.47(5)

Statistische Besetzung von Ga³⁺/Zn²⁺:
 $a = 3.3066(6) \text{ \AA}$, $c = 29.435(9) \text{ \AA}$, $V = 278.7(1) \text{ \AA}^3$
 Verfeinerungsparameter: $\chi^2 = 12.21$, R-Bragg = 24.44

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
In	4f	1/3	2/3	0.150(2)	0.55(1)
M ⁱ	4f	2/3	1/3	0.4536(7)	0.94(2)
Ga	2b	0	0	0.25	0.84(2)
O1	4f	1/3	2/3	0.469(2)	1.76(1)
O2	4f	2/3	1/3	0.385(2)	2.45(2)
O3	4e	0	0	0.323(2)	2.52(2)
O4	2c	1/3	2/3	0.25	1.94(2)

ⁱ statistisch zu jeweils 1/2 mit Zn²⁺ und Ga³⁺ besetzt.

Tabelle 4.14: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel von $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ bei Raumtemperatur im $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ Typ und bei statistischer Besetzung der $\text{Ga}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ 4f Lage in Grad und Å, bestimmt aus Rietveld Verfeinerung.

	$\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ Typ	$\text{Ga}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ statistisch besetzt
In-O2	2.231(2)	2.175(3)
In-O3	2.081(2)	2.065(2)
$\text{M1}^i\text{-O1}^{\text{eq}}$	1.922(4)	1.961(5)
$\text{M1}^i\text{-O1}^{\text{ax}}$	2.369(4)	2.284(2)
$\text{M1}^i\text{-O2}$	1.919(4)	2.015(2)
$\text{M2}^{ii}\text{-O4}$	1.909(1)	1.909(1)
$\text{M2}^{ii}\text{-O3}$	2.163(2)	2.148(1)
M1-M1^{iii}	3.218(2)	3.307(1)
M1-M1^{iv}	3.33(1)	3.33(1)
$\angle\text{O2-In-O2}$ ($3\times$)	95.68(1)	98.92(1)
$\angle\text{O3-In-O3}$ ($3\times$)	105.25(1)	106.39(1)
$\angle\text{O2-In-O3}$ ($6\times$)	79.22(1)	77.14(1)
$\angle\text{O2-In-O3}$ ($6\times$)	172.27(1)	173.74(1)
$\angle\text{O2-M1-O1}$ ($3\times$)	96.60(1)	103.21(1)
$\angle\text{O1-M1-O1}$ ($3\times$)	83.40(1)	76.80(1)
$\angle\text{O1-M1-O1}$ ($3\times$)	118.70(1)	114.95(1)

ⁱM1 = Ga^{3+} im $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ Typ,

M1 = $\text{Ga}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ im Model mit statistischer Besetzung

ⁱⁱM2 = Zn^{2+} im $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ Typ,

M2 = Ga^{3+} im Model mit statistischer Besetzung

ⁱⁱⁱzwischen zwei Schichten einer Doppelschicht

^{iv}innerhalb einer Schicht

4.4.7 Diskussion

Die vorangehenden Untersuchungen haben gezeigt, dass in den [(Cu/Ga)O₅] Schichten in InGaCuO₄ und In₂Ga₂CuO₇ eine ungeordnete Anordnung der Cu²⁺ und Ga³⁺ Kationen vorliegt und nahezu identische Muster ausgebildet werden. Die Galium Position (2b) ist demnach nahezu ausschliesslich durch Ga³⁺ besetzt. Für InCu_{2/3}V_{1/3}O₃ findet sich dagegen eine regelmässige Anordnung der Cu²⁺ und V⁵⁺ Ionen: Cu²⁺ bildet ein honeycomb Strukturmotiv, mit V⁵⁺ Ionen im Zentrum, vgl Abschnitt 4.3.3. Dieser Befund bekommt durch die Anwendung der empirischen Pauling'schen Regeln zur Bildung von komplexen Kristallstrukturen [234] eine intuitive Rechtfertigung. Die Radienverhältnisse der Kationen in fünffacher Koordination betragen nach Shannon [86]:

$$\frac{r(\text{Cu}^{2+})}{r(\text{V}^{5+})} = \frac{0.65\text{\AA}}{0.46\text{\AA}} \approx 1.41, \quad \frac{r(\text{Cu}^{2+})}{r(\text{Ga}^{3+})} = \frac{0.65\text{\AA}}{0.55\text{\AA}} \approx 1.18$$

Der grosse Unterschied in den Ionenradien von Cu²⁺ und V⁵⁺ und der grosse Unterschied in den formalen Valenzen führt in InCu_{2/3}V_{1/3}O₃ nach Pauling dazu, dass sich die unterschiedlich geladenen Kationen möglichst weit voneinander entfernt anordnen. Bei einem Verhältnis von 2/3 Cu²⁺ zu 1/3 V⁵⁺ innerhalb einer [(Cu/V)O₅] Schicht ist dies bei der beobachteten Anordnung gegeben. Im Fall von Cu²⁺ und Ga³⁺ ist der Unterschied der Ionenradien und der formalen Valenzen hingegen viel kleiner, so dass eine ungeordnete Anordnung der Kationen günstiger ist.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 ScOCl, TiOCl und VOCl

Die Darstellung der Oxidhalogenide wurde untersucht, wobei verschiedene Synthesewege am Beispiel ScOCl ausprobiert wurden. Die Kristallstruktur von ScOCl wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels Einkristalldiffraktion analysiert. Wie alle bekannten Oxidhalogenide der 3d Übergangsmetalle kristallisiert ScOCl in der FeOCl Struktur. Die nichtmagnetische Verbindung ScOCl (Sc^{3+} , d^0) könnte als Referenzsubstanz für weitere Untersuchungen der Quantenspinsysteme TiOCl und VOCl dienen. Insbesondere wären Messungen der spezifischen Wärme wünschenswert, um diese zur Extraktion des magnetischen Anteils der spezifischen Wärmen von TiOCl und VOCl zu verwenden.

Von TiOCl wurden Pulver- und Einkristallproben für weitere Untersuchungen dieses quasi eindimensionalen $S = 1/2$ Systems dargestellt. Diese wurden im Hinblick auf durchgeführte Hochdruckexperimente auf ihre chemische Beständigkeit hin überprüft. Die in Zusammenarbeit mit dem II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln durchgeführten Hochdruck Widerstands- und Pulverdiffraktionsexperimente an TiOCl [106, 107] widerlegen die zur Zeit in der Literatur diskutierte Metallisierung bei externen Drücken von ≈ 12 GPa [100]. Es finden sich Hinweise für einen strukturellen Übergang, welche in der vorliegenden Arbeit diskutiert werden. Eine abschliessende Verifizierung der vorgeschlagenen strukturellen Verzerrung wäre wünschenswert, ist aber aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten nur schwer zu realisieren.

Die theoretisch vorhergesagte Metallisierung des Mott-Hubbard Isolators TiOCl durch Elektronen - Dotierung [70] wurde mittels Interkalation von Lithium untersucht. Röntgenographische Untersuchungen der über die Buthyl-Lithium Route dargestellten Proben geben eine Abschätzung des Lithium Gehalts x in Li_xTiOCl . Um die Interkalation von TiOCl besser zu beherrschen, wäre es interessant weitere Methoden auszuprobieren. Vielleicht gelingt es auf elektrochemischen Weg besser, geeignete Proben herzustellen, um den vorhergesagten elektronischen Übergang zu untersuchen [70].

Die $S = 1$ Verbindung VOCl wurde ebenfalls in Form von Pulverproben und Einkristallen dargestellt. Der in der Literatur beschriebene Übergang in eine antiferromagnetisch geordnete Phase bei $T \approx 80$ K konnte durch Messungen der spezifischen Wärmekapazität verifiziert werden. Spektroskopische Messungen von T. Möller [127, 235] (II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln) bei tiefen Temperaturen lassen zusätzliche Banden erkennen, bei welchen es sich um Spin-verbotene interelektronische Übergänge handelt. Am Zernike Institut, Groningen, durchgeführte Tieftemperatur Raman Messungen an Einkristallen deuten auf den Erhalt der Symmetrie von VOCl beim antiferromagnetischen Übergang hin.

Die magnetische Ordnung von VOCl ist noch nicht im Detail verstanden [77]. Messungen der spezifischen Wärme bei tieferen Temperaturen und weitere Neutronenbeugungsuntersuchungen könnten hier Abhilfe schaffen.

5.2 In_2VO_5

Die physikalischen Eigenschaften der $S = 1/2$ "Zick-Zack Leiter" Verbindung In_2VO_5 wurden zum ersten Mal mit verschiedensten Techniken untersucht, wobei sich ein interessantes Wechselspiel mit der Kristallstruktur bei tiefen Temperaturen zeigt [157]. Mittels Einkristall Tieftemperaturröntgendiffraktion konnte eine graduelle strukturelle Verzerrung nachgewiesen werden. Durch ergänzende Pulverröntgendiffraktion von Raumtemperatur bis 25 K wird der anomale Verlauf der Gitterparameter deutlich. Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigen, dass die strukturellen Verzerrungen von einem Übergang von effektiv ferromagnetischer Wechselwirkung zu antiferromagnetischem Verhalten unterhalb von $T \approx 150$ K begleitet werden. Der Temperaturverlauf des elektrischen Widerstands deutet darüber hinaus auf einen Übergang von eher itinerantem zu lokalisiertem Verhalten hin. In der spezifischen Wärme äussert sich dieser Übergang nicht durch eine ausgeprägte λ -Anomalie, sondern durch einen zusätzlichen Beitrag, welcher über einen weiten Temperaturbereich ausgeschmiert ist. Bei tiefen Temperaturen, $T \approx 4$ K, tritt eine weitere Anomalie in $c_p(T)$ auf, welche jedoch nicht als Übergang in eine langreichweitig magnetisch geordnete Phase angesehen werden kann. Stattdessen lassen in Zusammenarbeit mit dem IFW, Dresden, durchgeführte ESR und NMR Experimente auf kurzreichweitig geordnete Bereiche schliessen, welche auf die Ausbildung einer Spin-Glas artigen Phase hindeuten.

Um ein besseres Verständnis der ferromagnetisch-antiferromagnetischen Zick-Zack Kette zu erlangen, welche in In_2VO_5 realisiert ist, wären nach den in dieser Arbeit und in einigen anderen Arbeitsgruppen [160, 168] gemachten ersten Messungen weitere Untersuchungen an Einkristallen wünschenswert. Dazu sollte der Möglichkeit grosse Einkristalle mittels Zonenschmelzverfahren darzustellen nachgegangen werden. Eine genauere Kenntnis der strukturellen Gegebenheiten bei tiefen Temperaturen könnte durch röntgenographische Tieftemperatur Einkristalluntersuchungen erlangt werden. Dies wäre für ein besseres theoretisches Verständnis vonnöten, welches zur Zeit noch nicht zufriedenstellend ist. Zur Klärung der Natur des Grundzustandes könnten Röntgenabsorptionsmessungen an Einkristallen dienen, welche die ersten Messungen der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Hao Tjengs (Universität zu Köln) an Pulverproben ergänzen würden.

5.3 $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$

Die Kristallstruktur von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ wurde im Rahmen dieser Arbeit mittels Schwingungsspektroskopie und Pulverneutronenbeugung untersucht. Dabei konnte die früher vermutete strukturelle Ordnung der Kupfer- und Vanadium Ionen bestätigt werden [236]. Die magnetischen Cu^{2+} Ionen bilden ein *honeycomb* Strukturmotiv, mit den unmagnetischen V^{5+} Ionen im Zentrum. $[(\text{Cu}/\text{V})\text{O}_5]$ Schichten liegen zwischen $[\text{InO}_6]$ Schichten als etwa 300 Å grosse Domänen vor. Daneben konnte gezeigt werden, dass entlang der Stapelrichtung dieser Schichtverbindung die Translationssymmetrie der $[(\text{Cu}/\text{V})\text{O}_5]$ Schichten gebrochen ist. Die Tieftemperatur Röntgen- und Neutronendiffraktion gibt keinerlei Hinweise auf einen strukturellen Phasenübergang bis 1.5 K. Entgegen früherer Vermutungen legen sowohl Neutronenbeugung, spezifische Wärme und thermische Ausdehnung den Schluss nahe, dass $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ keine langreichweitige magnetische Ordnung aufweist. Stattdessen existieren kurzreichweitige antiferromagnetische Korrelationen. Der Tieftemperaturteil der magnetischen spezifischen Wärme von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ zeigt eine T^2 -Abhängigkeit von der Temperatur, in Übereinstimmung mit

QMC Simulationen von PD Dr. U. Löw, Universität Dortmund. Die beobachteten Anomalien in der magnetischen Suszeptibilität lassen sich vermutlich auf Defekt-Spins der Domänengrenzen zurückführen. Um diese Fragestellung weiter zu untersuchen, scheint es zunächst sinnvoll weitere Proben mit denselben Techniken, also Messungen der magnetischen Suszeptibilität, der spezifischen Wärme und thermischen Ausdehnung, zu charakterisieren. Ergänzend dazu wäre eine direkte Abbildung der Domänenstruktur mittel hochauflösender Transmission-Elektronen-Mikroskopie (HRTEM) wünschenswert, um insbesondere die Grenzbereiche einzelner Domänen zu untersuchen. Einblicke in die Dynamik dieser Defekt- oder Randspins sollen durch geplante Hochfeld ESR Untersuchungen am IFW Dresden erlangt werden.

5.4 InGaCuO₄ und In₂Ga₂CuO₇

Die Kristallstrukturen von InGaCuO₄, In₂Ga₂CuO₇ und In₂Ga₂ZnO₇ wurden mittels Pulverröntgendiffraktion untersucht, wobei für In₂Ga₂CuO₇ und In₂Ga₂ZnO₇ zum ersten Mal strukturelle Parameter erhalten wurden. Ein Vergleich der Strukturen von InGaCuO₄ und In₂Ga₂CuO₇ lässt darauf schließen, dass in In₂Ga₂CuO₇ und In₂Ga₂ZnO₇ eine statistische Verteilung von Galium- und Kupfer- bzw. Zinkionen vorliegt, wie sie auch in InGaCuO₄ beobachtet wird. Vergleichende Messungen der magnetischen Suszeptibilität der $S = 1/2$ Verbindungen InGaCuO₄ und In₂Ga₂CuO₇ unterstützen diesen Befund. Darüber hinaus zeigen diese keinerlei Anzeichen für die Ausbildung einer langreichweitig geordneten Phase. Der von Cann *et al.* diskutierte Phasenübergang bei $T \approx 225$ K [218] wird nicht von einem magnetischen Übergang begleitet.

Messungen der spezifischen Wärme von InGaCuO₄ und In₂Ga₂CuO₇ im Vergleich mit In₂Ga₂ZnO₇ könnten Aufschluss über den magnetischen Anteil zur Entropie in diesen Verbindungen ermöglichen. In diesem Zusammenhang wäre es interessant zu untersuchen, ob die beobachtete Abwesenheit einer langreichweitigen magnetischen Ordnung eher durch die statistische Verteilung der Kupferionen oder durch geometrische Frustrationseffekte bewirkt wird.

Literaturverzeichnis

- [1] R.P. Feynman, *The character of physical law*, Penguin, London (1992).
- [2] E.H. Gombrich, *Die Geschichte der Kunst*, Fischer Verlag, 16te Auflage, Frankfurt/M. (1996).
- [3] U. Pitzer and V. Schneider, *Mehr als nur Rost*, Nachrichten der Chemie **56**, 30 (2008).
- [4] J. Mannhart and D.G. Schlom, *Oxide - Tausendsassas für die Elektronik*, Physik Journal **4**, 45 (2005).
- [5] J.F. Scott, *Applications of Modern Ferroelectrics*, Science **315**, 954 (2007).
- [6] T. Ohzuku and A. Ueda, *Solid-state redox reactions of LiCoO_2 ($R\bar{3}m$) for 4 Volt secondary lithium cells*, J. Electrochem. Soc. **141**, 2972 (1994).
- [7] N. Delhote, D. Baillargeat, S. Verdeyme, C. Delage and C. Chaput, *Ceramic layer-by-layer stereolithography for the manufacturing of 3-D millimeter-wave filters*, IEEE Transactions on Microwave Theory and Technique **55**, 548 (2007).
- [8] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara and Y. Tokura, *Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure*, Nature **380**, 141 (1996).
- [9] G.I. Meijer, *Who wins the nonvolatile race?*, Science **319**, 1625 (2008).
- [10] C. Felser, G.H. Fecher and B. Balke, *Magneto-Electronics: a Challenge for Material Science and Solid State Chemistry*, Angewandte Chemie Int. Edt. **46**, 668 (2007).
- [11] K. Simonyi, *Kulturgeschichte der Physik*, Harri Deutsch, dritte Auflage, Frankfurt/M. (2001).
- [12] C.N.R. Rao and B. Raveau, *Transition Metal Oxides*, Wiley, VCH (1995).
- [13] J.L. Colot, *APW bands and bonding in transition metal oxides, nitrides and carbides*, J. Phys. C.: Solid State Phys. **10**, 1675 (1976).
- [14] D. Reinen, M. Atanasov and S.L. Lee, *Second-sphere ligand field effects on oxygen ligator atoms and experimental evidence- the transition metal-oxygen bond in oxidic solids*, Coord. Chem. Rev. **91**, 91 (1998).
- [15] F.J. Morin, *Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature*, Phys. Rev. Lett. **3**, 34 (1959).
- [16] J. Zaanen, G.A. Sawatzky and J.W. Allen, *Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds*, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
- [17] M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, *Metal-insulator transitions*, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).

- [18] J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*, Z. Physik B **64**(2), 189 (1986).
- [19] J.B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Wiley (1963).
- [20] P. Lemmens, M. Fischer, M. Grove, J. Pommer, A. Ionescu and G. Güntherodt, *Niedrigdimensionale Übergangsmetalloxide*, RWTH Themen, RWTH Aachen **1**, 25 (2001).
- [21] P. Fazekas, *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*, World Scientific (1999).
- [22] G. Kotliar and D. Vollhardt, *Strongly Correlated Materials: Insights from Dynamical Mean Field Theory*, Physics Today, March 2004 page 53.
- [23] D. Khomskii, *Basic Aspects of Modern Solid State Physics*, Vorlesungsskript, Uni Köln (WS 2005/2006).
- [24] V. Kataev, J. Baier, A. Möller, L. Jongen, G. Meyer and A. Freimuth, *Orbital order in the low-dimensional quantum spin system TiOCl probed by ESR*, Phys. Rev. B **68**, 140405 (2003).
- [25] R. Rückamp, J. Baier, M. Kriener, M.W. Haverkort, T. Lorenz, G.S. Uhrig, L. Jongen, A. Möller, G. Meyer, and M. Grüninger, *Zero-Field Incommensurate Spin-Peierls Phase with Interchain Frustration in TiOCl*, Phys. Rev. Lett. **95**, 097203 (2005).
- [26] A. Wold and K. Dwight, *Synthesis of Oxides Containing Transition Metals*, J. Solid State Chem. **88**, 229 (1990).
- [27] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, W. B. Saunders (1976).
- [28] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner (3. Auflage 2002).
- [29] H. Hauptmann, *Probability distributions of several structure factors and their magnitude*, Z. Kristallographie **1-2**, 28 (1971).
- [30] A.L. Patterson, *A Fourier Series Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals*, Phys. Rev. **46**, 372 (1934).
- [31] V.L. Hirnes and A.D. Mighell, *Crystallographic Databases*, International Union of Crystallography, Chester, UK (1985).
- [32] R.A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press (1993).
- [33] H.M. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, J. Appl. Cryst. **2**, 65 (1969).
- [34] H.M. Rietveld, *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*, Acta Cryst. **22**, 151 (1967).
- [35] L.B. McCusker, R.B.V. Dreele, D.E. Cox, D. Louër and P. Scardi, *Rietveld Refinement Guidelines*, J. Appl. Cryst. **32**, 36 (1999).
- [36] R. Allmann, *Röntgen-Pulver-Diffraktometrie*, Springer, Berlin (2007).
- [37] A. LeBail, H. Duroy and J.L. Fourquet, *Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction*, Mat. Res. Bull. **23**, 447 (1988).

- [38] J. Rodríguez-Carvajal, *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*, Physica B **192**, 55 (1993).
- [39] C. Huhnt, *Dissertation*, Universität zu Köln (1998).
- [40] M. Haider, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln (2005).
- [41] C. Pelshenke, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln (1997).
- [42] J. Baruchel, J.L. Hodeau and M.S. Lehmann, *Neutron and Synchrotron Radiation II for Condensed Matter Studies. Applications to Solid State Physics and Chemistry*, Springer, Heidelberg (1994).
- [43] G.E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford (1975).
- [44] G.L. Squires, *Introduction to the theory of Thermal Neutron Scattering*, Dover Publications (reprint) (1996).
- [45] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination compounds*, Wiley Interscience, New Jersey (1978).
- [46] C.K. Jørgensen, R. Pappalardo and H.H. Schmidtke, *Do the "Ligand Field" Parameters in Lanthanides Represent Weak Covalent Bonding?*, J. Chem. Phys. **39**, 1422 (1963).
- [47] C.E. Schäffer, *Two symmetry parameterizations of the angular-overlap model of the ligand-field*, Struct. Bonding **14**, 69 (1973).
- [48] D.W. Smith, *Angular overlap treatment of d-s and d-p mixing in chlorocuprates(II)*, Inorg. Chim. Acta **22**, 107 (1977).
- [49] E. Larsen and G.N.L. Mar, *The Angular Overlap Model - How to use it and why*, J. Chem. Edu. **51**, 633 (1974).
- [50] H.G. Drickamer and C.W. Frank, *Electronic Transition and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids*, Chapman and Hall, London (1973).
- [51] M. Bermejo and L. Pueyo, *On the R_{ML} dependence of $10Dq$* , J. Chem. Phys. **78**, 854 (1983).
- [52] D.A. Cruse, J.E. Davis, J.H. Harding, M. Gerloch, D.J. Mackey and R.F. McMeeking, *CAMMAG, a FORTRAN Program*, Cambridge (1980).
- [53] J. Rodriguez-Carvajal, *FullProf2000*, 3.30 June 2005, Laboratoire Léon Brillouin CEA-CNRS; <http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm>, Gif-sur-Yvette, Cedex, France (2005).
- [54] Stoe, *WinXPow*, Stoe, Darmstadt (2000).
- [55] Crystal Impact Gbr. *Diamond 2.1* (1999).
- [56] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for the solution of crystal structures **Göttingen** (1997).
- [57] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for the refinement of crystal structures **Göttingen** (1997).

- [58] Stoe & Cie GmbH, *X-SHAPE Vers. 1-02*, Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction **Darmstadt** (1993).
- [59] Stoe & Cie GmbH, *X-RED Vers. 1.08a*, STOE Data Reduction Programm **Darmstadt** (1996).
- [60] FIZ Karlsruhe, *ICSD- Inorganic Crystal Structure Database Version 1.4.2*, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, Karlsruhe (2007).
- [61] L.R. Morss and G. Meyer, *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Norwell (1991).
- [62] M.S. Goldsztaub, *Structure cristalline de l'oxychlorure de fer*, Comptes Ren. Hebd. d. Seances **198**, 667 (1934).
- [63] H. Schäfer, F. Wartenpfehl and E. Weise, *Titan(III)-oxychlorid*, Z. Anorg. Allg. Chem. **295**, 268 (1958).
- [64] C. Levayer and J. Rouxel, *Sur le systeme V(III)-O-X (X= Cl, Br, I): Preparation de monocristaux et structure de VOBr*, Comptes Ren. Hebd. d. Seances **268**, 167 (1969).
- [65] H.E. Forsberg, *On the structure of CrOCl*, Acta Chem. Scand. **16**, 777 (1962).
- [66] A. Seidel, C.A. Marianetti, F.C. Chou, G. Ceder and P.A. Lee, *$S = 1/2$ chains and spin-Peierls transition in TiOCl*, Phys. Rev. B **67**, 020405 (2003).
- [67] M. Isobe and Y. Ueda, *Magnetic Susceptibility of Quasi-One-Dimensional Compound α' -NaV₂O₅ -Possible Spin-Peierls Compound with High Critical Temperature of 34 K*, J. Phys. Soc. Jpn **65**, 1178 (1996).
- [68] M.V. Eremin, D.V. Zakharov, R.M. Eremina, J. Deisenhofer, H.A.K. von Nidda, G. Obermeier, S. Horn and A. Loidl, *Unconventional Anisotropic Superexchange in α' -NaV₂O₅*, Phys. Rev. Lett. **96**, 027209 (2006).
- [69] S.H. Kim, J.K. Kang, S. Hwang and H. Kim, *A Theoretical Study on the Electronic Structures of MOCl (M=Ti, V and Fe) and Their Relationship with Physical Properties*, Bull. Korean Chem. Soc. **16**, 299 (1995).
- [70] L. Craco, M. Laad. and E. Müller-Hartmann, *Metalizing the Mott-Insulator TiOCl*, J. Phys.: Condes. Matter **18** (2006).
- [71] M. Hoinkis, M. Sing, J. Schäfer, M. Klemm, S. Horn, H. Benthien, E. Jeckelmann, T. Saha-Dasgupta, L. Pisani, R. Valenti and R. Claessen, *Electronic structure of the spin-1/2 quantum magnet TiOCl*, Phys. Rev. B **72**, 125127 (2005).
- [72] T. Saha-Dasgupta, A. Lichtenstein and R. Valenti, *Correlation effects on the electronic structure of TiOCl: A NMT0+DMFT study*, Phys. Rev. B **71**, 153108 (2005).
- [73] T. Saha-Dasgupta, A. Lichtenstein, M. Hoinkis, S. Glawion, M. Sing, R. Claessen and R. Valenti, *Cluster Dynamical Mean-field calculations for TiOCl*, New J. Phys. **9**, 380 (2007).
- [74] M. Sing, M. Hoinkis, J. Schäfer, M. Klemm, S. Horn, H. Benthien, E. Jeckelmann, L. Pisani, R. Valenti and R. Claessen, *Electronic structure and fluctuation effects in the spin-1/2 quantum magnet TiOCl*, J. Physique IV **131**, 331 (2005).

- [75] P. Lemmens, K. Choi, R. Valenti, T. Saha-Dasgupta, E. Abel, Y. Lee and F. Chou, *Spin gap formation in the quantum spin systems TiOX, X = Cl and Br*, New. J. Phys. **7**, 74 (2005).
- [76] S.R. Hwang, W.H. Li, K.C. Lee, J.W. Lynn and G. Wu, *Spiral magnetic structure of Fe in Van der Waals gapped FeOCl and polyaniline-intercalated FeOCl*, Phys. Rev. B **62**, 14157 (2000).
- [77] A. Wiedenmann, J.P. Venien, P. Palvadeau and J. Rossat-Mignod, *Magnetic ordering of the quasi-two-dimensional system VOCl*, J. Phys. C.: Solid State Phys. **16**, 5339 (1983).
- [78] A.N. Christensen, T. Johansson and S. Quezel, *Preparation and Magnetic Properties of CroCl*, Acta Chem. Scand. A **28**, 1171 (1975).
- [79] A. Adam and G. Buisson, *Structure magnétique cycloïdale de FeOCl*, phys. stat. sol. a **30**, 323 (1975).
- [80] S.M. Kauzlarich, J.L. Stanton, J. Faber and B.A. Averill, *Neutron profile refinement of the structure of FeOCl and FeOCl(TTF)1/8.5*, J. Am. Chem. Soc. **108**, 7946 (1986).
- [81] L.H. Brixner, J.F. Ackerman and C.M. Foris, *Rare Earth Fluorescence in some LnOCl Type Hosts*, Journal of Luminescence **26**, 1 (1981).
- [82] I. Vedel, F. Clerc, C. Chateau and J.M. Léger, *High pressure phase transformation of ScOCl*, Mat. Res. Bull. **20**, 1213 (1985).
- [83] G. Meyer, *The Synthesis and Structures of complex Rare-Earth-Halides*, Progress in Solid State Chemistry **14 (3)**, 141 (1982).
- [84] G. Meyer and T. Staffel, *Die Tieftemperatur-Synthese von Oxidhalogeniden, YOX (X = Cl, Br, I), als Quelle der Verunreinigung von Yttriumtrihalogeniden, YX₃, bei der Gewinnung nach der Ammoniumhalogenid-Methode. Die Analogie von YOCl und YSCl*, Z. Anorg. Allg. Chem. **532**, 31 (1986).
- [85] T. Schleid and G. Meyer, *Single Crystals of Rare Earth Oxides from Reducing Halide Melts*, J. Less. Comm. Met. **149**, 73 (1989).
- [86] R.D. Shannon, *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
- [87] H. Fjellvag and P. Karen, *Crystal structure of ScCl₃ refined from powder neutron diffraction data*, Acta Chem. Scand. **48**, 294 (1994).
- [88] R. Beynon and J. Wilson, *TiOCl, TiOBr-are these RVB d1, S=1/2 materials? The results of scandium substitution set in the context of other S=1/2 systems of current interest for high-temperature superconductivity and the metal-insulator transition*, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 1983 (1993).
- [89] A. Seidel, *Dissertation*, Massachusetts Institute of Technology (M.I.T.) (2003).
- [90] J. Hemberger, M. Hoinkis, M. Klemm, M. Sing, R. Claessen, S. Horn and A. Loidl, *Heat capacity of the quantum magnet TiOCl*, Phys. Rev. B **72**, 012420 (2005).
- [91] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press (2001).

- [92] D. Fausti, T.T. Lummen, C. Angelescu, R. Macovez, J. Luzon, R. Broer, P. Rudolf, P.H. van Loosdrecht, N. Tristan, B. Büchner, S. van Smaalen, A. Möller, G. Meyer and T. Taetz, *Symmetry disquisition on the TiOX phase diagram (X=Br,Cl)*, Phys. Rev. B **75**, 245114 (2007).
- [93] A. Schönleber, G. Shcheka and S. van Smaalen, *Normal-to-incommensurate phase transition in the spin-Peierls compound TiOCl: An x-ray diffraction study*, Phys. Rev. B **77**, 094117 (2008).
- [94] T. Imai and F. Chou, *Novel Spin-Gap Behavior in Layered S=1/2 Quantum Spin System TiOCl*, preprint **cond-mat/**, 0301425 (2003).
- [95] D.V. Zakharov, J. Deisenhofer, H.A.K. von Nidda, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, M. Hoinkis, M. Klemm, M. Sing, R. Claessen, M.V. Eremin, S. Horn and A. Loidl, *Spin dynamics in the low-dimensional magnet TiOCl*, Phys. Rev. B **73**, 094452 (2006).
- [96] M. Shaz, S. van Smaalen, L. Palatinus, M. Hoinkis, M. Klemm, S. Horn and R. Claessen, *Spin-Peierls transition in TiOCl*, Phys. Rev. B **71**, R100405 (2005).
- [97] A. Schönleber, S. van Smaalen and L. Palatinus, *Structure of the incommensurate phase of the quantum magnet TiOCl*, Phys. Rev. B **73**, 214410 (2006).
- [98] A. Krimmel, J. Strempler, B. Bohnenbuck, B. Keimer, M. Hoinkis, M. Klemm, S. Horn, A. Loidl, M. Sing, R. Claessen and M. v. Zimmermann, *Incommensurate structure of the spin-Peierls compound TiOCl in zero and finite magnetic fields*, Phys. Rev. B **73**, 172413 (2006).
- [99] S. van Smaalen, L. Palatinus and A. Schönleber, *Incommensurate interactions and non-conventional spin-Peierls transition in TiOBr*, Phys. Rev. B **72**, R020105 (2005).
- [100] C.A. Kuntscher, S. Frank, A. Pashkin, M. Hoinkis, M. Klemm, M. Sing, S. Horn and R. Claessen, *Pressure-induced insulator-to-metal transition in low-dimensional TiOCl*, Phys. Rev. B **74**, 184402 (2006).
- [101] E.M. Snigireva, S.I. Troyanov and V.B. Rybakov, *Refinement of TiOCl crystal structure*, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii **35**, 1945 (1990).
- [102] R. Juza and J. Heners, *Über Nitridhalogenide des Titans und Zirkons*, Z. Anorg. Allg. Chem. **332**, 159 (1964).
- [103] Persönliche Mitteilung von Alexander Komarek, II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln.
- [104] T. Yamauchi, Y. Ueda and N. Môri, *Pressure-Induced Superconductivity in β -Na_{0.33}V₂O₅ beyond Charge Ordering*, Phys. Rev. Lett. **89**, 057002 (2002).
- [105] M. Hoinkis, *Dissertation*, Universität Augsburg (2006).
- [106] M.K. Forthaus, T. Taetz, A. Möller and M.M. Abd-Elmeguid, *Effect of pressure on the electrical transport and structure of TiOCl*, Phys. Rev. B **77**, 165121 (2008).
- [107] M.K. Forthaus, *geplante Dissertation*, Universität zu Köln.
- [108] C.A. Kuntscher, S. Frank, A. Pashkin, H. Hoffmann, A. Schönleber, S. van Smaalen, M. Hanfland, S. Glawion, M. Klemm, M. Sing, S. Horn and R. Claessen, *Pressure-induced*

- metallization and structural phase transition of the Mott-Hubbard insulator TiOBr*, Phys. Rev. B **76**, 241101(R) (2007).
- [109] F.D. Murnaghan, *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **30**, 244 (1944).
- [110] I. Loa, X. Wang, K. Syassen, H. Roth, T. Lorenz, M. Hanfland and Y. Mathis, *Crystal structure and the Mott-Hubbard gap in YTiO₃ at high pressure*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 406223 (2007).
- [111] D. Hinz, T. Gloger and G. Meyer, *Ternäre Halogenide vom Typ A₃MX₆. IX Kristallstrukturen von Na₃TiCl₆ und K₃TiCl₆*, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 822 (2000).
- [112] D. Hinz, T. Gloger, A. Möller and G. Meyer, *CsTi₂Cl₇ - II: Synthese, Kristallstruktur und magnetische Eigenschaften*, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 23 (2000).
- [113] F.A. Bannister and M.H. Hey, *The crystal-structure and optical properties of Matlockite (PbFCI)*, Mineralogical Magazine **23**, 587 (1934).
- [114] R. Weht, A. Filipetti and W.E. Pickett, *Electron doping in the honeycomb bilayer superconductors (Zr,Hf)NCl*, Europhys. Lett **48**, 320 (1999).
- [115] S. Yamanaka, K. Hotehama and H. Kawaji, *Superconductivity at 25.5 K in electron-doped layered hafnium nitride*, Nature **392**, 580 (1998).
- [116] W.E. Pickett, *The other high-temperature superconductors*, Physica B **296**, 112 (2001).
- [117] J.P. Vénien, P. Palvadeau, D. Schleich and J. Rouxel, *Vanadium (III) oxychloride: Magnetic, optical and electrical properties; lithium and molecular intercalations*, Mat. Res. Bull. **14**, 891 (1979).
- [118] P. Palvadeau, L. Coic, J. Rouxel and J. Portier, *The lithium and molecular intercalates of FeOCl*, Mat. Res. Bull. **13**, 221 (1978).
- [119] J.A. Maguire and J.J. Banewicz, *Direct intercalation of alkali metal ions in FeOCl*, Mat. Res. Bull. **19**, 1573 (1984).
- [120] A. Sagua, E. Morán, M.A. Alario-Franco, A. Rivera, C. León, J. Santamaría and J. Sanz, *Lithium intercalation in FeOCl revisited*, Int. J. Inorg. Mat. **3**, 293 (2001).
- [121] A. Kuhn, H. Hoppe, J. Strähle and F. Garcia-Alvarado, *Electrochemical Lithium Intercalation in Titanium Nitride Chloride*, J. Electrochemical Soc. **151**, A843 (2004).
- [122] R. Schöllhorn, *Reversible topotaktische Redoxreaktionen von Festkörpern durch Elektronen/Ionen-Transfer*, Angew. Chem. **92**, 1015 (1980).
- [123] J. Rouxel, L. Trichet, P. Chevalier, P. Colombet and O.A. Ghaloun, *Preparation and Structure of Alkali Metal Intercalation Compounds*, J. Solid State Chem. **29**, 311 (1979).
- [124] S. Glawion, K. Goss, M. Scholz, M. Sing and R. Claessen, *Spectral weight transfer upon doping in the low-dimensional Mott-Hubbard systems TiOCl and TiOBr*, Vortrag auf der DPG Frühjahrstagung Berlin (2008).
- [125] H. Schäfer and F. Wartenpfehl, *Über das Vanadin(III)-Oxydchlorid VOCl*, J. Less Com. Metals **3**, 29 (1961).

- [126] A. Haase and G. Brauer, *Vanadium oxychlorid*, Acta Cryst. **B31**, 2521 (1975).
- [127] E. Benckiser, R. Rückamp, T. Möller, T. Taetz, A. Möller, A.A. Nugroho, T.T.M. Palstra, G.S. Uhrig and M. Grüninger, *Collective Orbital Excitations in Orbitally Ordered YVO_3 and HoVO_3* , New J. Phys. **10**, 053027 (2008).
- [128] B. Bleaney, M. Tinkham and D.D. Sell, *Optical Effects II: Review of Magnon-Sideband Experiments*, J. Appl. Phys. **39**, 1030 (1968).
- [129] R. Bhandari and L.M. Falicov, *Theory of the magnon sidebands in optical transitions of antiferromagnetic insulators*, J. Phys. C: Solid State Phys. **5**, 1445 (1972).
- [130] G. Caimi, L. Degiorgi, N.N. Kovaleva, P. Lemmens and F.C. Chou, *Infrared optical properties of the spin-1/2 quantum magnet TiOCl* , Phys. Rev. B **69**, 125108 (2004).
- [131] D.M. Giaquinta and H. zurLoye, *Structural predictions in the ABO_3 phase diagram*, Chem. Mater. **6**, 365 (1994).
- [132] R.G. Pearson, *Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry*, Inorg. Chem. **27**, 734 (1988).
- [133] J.E. Greedan, M. Bieringer, J.F. Britten, D.M. Giaquinta and H.C. zur Loye, *Synthesis, Crystal Structure, and Unusual Magnetic Properties of InMnO_3* , J. Solid State Chem. **116**, 118 (1995).
- [134] C.R. Serrao, S.B. Krupanidhi, J. Bhattacharjee, U.V. Waghmare, A.K. Kundu and C.N.R. Rao, *InMnO_3 : A biferroic*, J. Appl. Phys. **100**, 076104 (2006).
- [135] R. Vidya, P. Ravindran, A. Kjekshus and H. Fjellvåg, *Density-functional calculations of the crystal structures and properties of CsCr_3O_8 and ACr_3O_8 ($A=\text{In, Tl, Cu, Ag, Au}$)*, Phys. Rev. B **73**, 184101 (2006).
- [136] O. Garlea, P.C. Bordet, Darie, O. Isnard and R. Ballou, *$\text{InCuO}_{2.5}$ and $\text{ScCuO}_{2.5}$: new oxidized copper delafossites with triangular lattices of Cu^{2+} cations*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, S811 (2004).
- [137] M.N. Popova, S.A. Klimin, R. Troc and Z. Bukowski, *Magnetic phase transitions and magnetic structures of $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ and $\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$* , Solid State Comm. **102**, 71 (1997).
- [138] Z.G. Zou, J.H. Ye and Y. Nishihara, *Preparation and magnetic properties of $\text{In}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Cu}_2\text{O}_5$ solid solution*, J. Mat. Sci. Lett. **19**, 1387 (1999).
- [139] R.J. Lundgren, L.M.D. Cranswick and M. Bieringer, *In-situ X-ray powder diffraction, synthesis, and magnetic properties of InVO_3* , J. Solid State Chem. page accepted manuscript (2006).
- [140] L.W. Zhang, H.B. Fu, C. Zhang and Y.F. Zhu, *Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of InVO_4 nanoparticles*, J. Solid State Chem. **179**, 804 (2006).
- [141] Y. Shimakawa, Y. Kubo, N. Hamada, J.D. Jorgensen, Z. Hu, S. Short, M. Nohara and H. Takagi, *Crystal structure, magnetic and transport properties, and electronic band structure of $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ pyrochlores ($A = \text{Y, In, Lu, and Tl}$)*, Phys. Rev. B **59**, 1249 (1999).

- [142] S. Brown, H.C. Gupta, J.A. Alonso and M.J. Martinez-Lope, *Lattice dynamical study of optical modes in $Tl_2Mn_2O_7$ and $In_2Mn_2O_7$ pyrochlores*, Phys. Rev. B **69**, 054434 (2004).
- [143] W.D. Wang, F.Q. Huang, C.M. Liu, X.P. Lin and H.L. Shi, *Preparation, electronic structure and photocatalytic activity of the In_2TiO_5 photocatalyst*, Mat. Sci. Eng. B **139**, 74 (2007).
- [144] P.W. Anderson, *Theory of Superconductivity in the High- T_c Cuprates*, Princeton University Press (1997).
- [145] E. Manousakis, *The spin-1/2 Heisenberg antiferromagnet on a square lattice and its application to the cuprous oxides*, Rev. Mod. Phys. **63**, 1 (1991).
- [146] H. Bethe, *Zur Theorie der Metalle. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette*, Z. Phys. **71**, 205 (1931).
- [147] S. Kadota, I. Yamada, S. Yoneyama and K. Hirakawa, *Formation of 1-dimensional Antiferromagnet in $KCuF_3$ with Perovskite Structure*, J. Phys. Soc. Jpn. **23** (4), 751 (1967).
- [148] E. Dagotto and T.M. Rice, *Surprises on the Way from One- to Two- Dimensional Quantum Magnets: The Ladder Materials*, Science **271**, 618 (1996).
- [149] E. Dagotto, *Experiments on ladders reveal a complex interplay between a spin-gapped normal state and superconductivity*, Rep. Prog. Phys. **62**, 1525 (1999).
- [150] A.N. Vasil'ev, M.M. Markina and E.A. Popova, *Spin Gap in low-dimensional magnets (Review)*, Low Temperature Physics **31**, 203 (2005).
- [151] D.C. Johnston, J.W. Johnston, D.P. Goshorn and A.P. Jacobson, *Magnetic susceptibility of $(VO)_2P_2O_7$: A one-dimensional spin-1/2 Heisenberg antiferromagnet with a ladder spin configuration and a singlet ground state*, Phys. Rev. B **35**, 219 (1987).
- [152] F.D.M. Haldane, *Spontaneous dimerization in the $S=1/2$ Heisenberg antiferromagnetic chain with competing interactions*, Phys. Rev. B **25**, 4925 (1982).
- [153] S.R. White and I. Affleck, *Dimerization and incommensurate spiral spin correlations in the zigzag spin chain: Analogies to the Kondo lattice*, Phys. Rev. B **54**, 9862 (1996).
- [154] F. Heidrich-Meisner, A. Honecker and T. Vekua, *Frustrated ferromagnetic spin-1/2 chain in a magnetic field: The phase diagram and thermodynamic properties*, Phys. Rev. B **74**, 020403 (2006).
- [155] H.T. Lu, Y.J. Wang, S.J. Qin and T. Xiang, *Zigzag spin chains with antiferromagnetic-ferromagnetic interactions: Transfer-matrix renormalization group study*, Phys. Rev. B **74**, 134425 (2006).
- [156] R. Jafari and A. Langari, *Phase diagram of the one-dimensional $S=XXZ$ model with ferromagnetic nearest-neighbor and antiferromagnetic next-nearest-neighbor interactions*, Phys. Rev. B **76**, 014412 (2007).
- [157] A. Möller, T. Taetz, N. Hollmann, J.A. Mydosh, V. Kataev, M. Yehia, E. Vasilova and B. Büchner, *Insulator to semiconductor transition and magnetic properties of the one-dimensional $S = 1/2$ system In_2VO_5* , Phys. Rev. B **76**, 134411 (2007).

- [158] J. Senegas, J.P. Manaud and J. Galy, *Sur un nouveau type d'oxydes doubles $M^{+IV}In_2O_5$ ($M = Ti, V$): étude cristallographique*, Acta Cryst **B31**, 1614 (1975).
- [159] L.M. Volkova, *Search of low-dimensional magnetism on the basis of structural data: spin-1/2 antiferromagnetic zigzag chain compounds In_2VO_5 , $\beta-Sr(VOAsO_4)_2$, $(NH_4,K)_2VOF_4$ and $\alpha-ZnV_3O_8$* , J. Phys.: Condens. Matter **19**, 176208 (2007).
- [160] Y. Singh, R.W. McCallum and D.C. Johnston, *Magnetic and thermal properties of the $S = 1/2$ zig-zag spin-chain compound In_2VO_5* , Phys. Rev. B **76**, 174402 (2007).
- [161] N. Hollmann, *geplante Dissertation*, Universität zu Köln.
- [162] P.Y. Zavalij and M.S. Whittingham, *Structural chemistry of vanadium oxides with open frameworks*, Acta Cryst. **B55**, 627 (1999).
- [163] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, 7th Ed. (1996).
- [164] C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance, 2nd Ed.*, Springer (1980).
- [165] T. Moriya, *Nuclear Magnetic Relaxation near the Curie Temperature*, Prog. Theor. Phys. **28**, 371 (1962).
- [166] J. Korringa, *Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals*, Physica **16**, 601 (1950).
- [167] U. Schwingenschlögel, *Electronic structure of the zigzag spin-chain compound In_2VO_5* , Phys. Rev. B **75**, 212408 (2007).
- [168] S.A.J. Kimber, M.A. de Vries, J. Sanchez-Benitez, K.V. Kamenev and J.P. Attfield, *Triplet Dimerization Crossover driven by Magnetic Frustration in In_2VO_5* , Phys. Rev. B **77**, 014428 (2008).
- [169] J. G. A. Baker, G.S. Rushbrooke and H.E. Gilbert, *High-Temperature Series Expansions for the Spin-1/2 Heisenberg Model by the Method of Irreducible Representations of the Symmetric Group*, Phys. Rev. **135**, A1272 (1964).
- [170] J.C. Bonner and M.E. Fisher, *Linear magnetic chains with anisotropic Coupling*, Phys. Rev. **135**, A640 (1964).
- [171] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH.
- [172] M.T. Anderson, K.B. Greenwood, G.A. Taylor and K.R. Poeppelmeier, *B-cation arrangements in double perovskites*, Prog. Solid State Chem. **22**, 197 (1994).
- [173] F.S. Galasso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds*, Pergamon, London (1969).
- [174] A. Falqui, N. Lampis, A. Geddo-Lehmann and G. Pinna, *Low-temperature magnetic behavior of perovskite compounds $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ and $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$* , J. Phys. Chem. B **109**, 22967 (2005).
- [175] K.I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, *Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure*, Nature **395**, 677 (1998).

- [176] P. Karen, A.R. Moodenbaugh, J. Goldberger, P.N. Santhosh and P.M. Woodward, *Electronic, magnetic and structural properties of A_2VMO_6 perovskites ($A = Ca, Sr$)*, J. Solid State Chem. **179**, 2125 (2006).
- [177] B. Lorenz, A.P. Litvinchuk, M.M. Gospodinov and C.W. Chu, *Field-Induced Reentrant Novel Phase and a Ferroelectric-Magnetic Order Coupling in $HoMnO_3$* , Phys. Rev. Lett. **92**, 087204 (2004).
- [178] K. Jansson, I. Bryntse and Y. Teraoka, *Synthesis of a new compound in the La-Cu-V-O system: $La_3Cu_2VO_9$* , Mat. Res. Bull. **31**, 827 (1996).
- [179] S. Malo, D.A.V. Griend, K.R. Poeppelmeier, Y. Wang and V.P. Dravid, *Crystal symmetry of $La_3Cu_2VO_9$ and $La_4Cu_3MoO_{12}$ derived from the $YAlO_3$ hexagonal structure by transmission electron microscopy*, Solid State Sciences **3**, 17 (2001).
- [180] D.A. VanderGriend, S. Boudin, V. Caignaert, K.R. Poeppelmeier, Y. Wang, V.P. Dravid, M. Azuma, M. Takano, Z. Hu and J.D. Jorgensen, *$La_4Cu_3MoO_{12}$: A Novel Cuprate with Unusual Magnetism*, J. Am. Chem. Soc. **121**, 4787 (1999).
- [181] D.A.V. Griend, S. Malo, S.J. Barry, N.M. Dabbousch, K.R. Poeppelmeier and V.P. Dravid, *$La_3Cu_2VO_9$: A surprising variation of the $YAlO_3$ structure-type with 2D copper clusters of embedded triangles*, Solid State Sci. **3**, 569 (2001).
- [182] M. Azuma, T. Odaka, M. Takano, D.A. VanderGriend, K.R. Poeppelmeier, Y. Narumi, K. Kindo, Y. Mizuno and S. Maekawa, *Antiferromagnetic ordering of $S=1/2$ triangles in $La_4Cu_3MoO_{12}$* , Phys. Rev. B **62**, R3588 (2000).
- [183] Y. Qiu, C. Broholm, S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, R. Bewley and W.J.L. Buyers, *Spin-trimer antiferromagnetism in $La_4Cu_3MoO_{12}$* , Phys. Rev. B **71**, 214439 (2005).
- [184] S. Wessel and S. Haas, *Phase diagram and thermodynamic properties of the square lattice of antiferromagnetic spin-1/2 triangles in $La_4Cu_3MoO_{12}$* , Phys. Rev. B **63**, 140403 (2001).
- [185] H.T. Wang, *Effective Hamiltonian and phase diagram of the square lattice of antiferromagnetic spin-1/2 triangles in $La_4Cu_3MoO_{12}$* , Phys. Rev. B **65**, 024426 (2001).
- [186] V. Kataev, A. Möller, U. Löw, W. Jung, N. Schittner, M. Kriener and A. Freimuth, *Structural and magnetic properties of the new low-dimensional spin magnet $InCu_{2/3}V_{1/3}O_3$* , J. Mag. Magn. Mat. **290 – 291**, 310 (2005).
- [187] Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. Ken R. Poeppelmeier, Northwestern University, IL.
- [188] R. Takagi and M. Johnsson, *$Sr_2Cu_2TeO_6Br_2$: Honeycomb layers of copper(II) ions*, Acta Cryst. **C62**, i38 (2006).
- [189] Y. Miura, R. Hirai, Y. Kobayashi and M. Sato, *Spin-Gap Behavior of $Na_3Cu_2SbO_6$ with Distorted Honeycomb Structure*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 084707 (2006).
- [190] H.J. Koo and M.H. Whangbo, *Analysis of the spin lattice model for the spin-gapped layered compounds $Na_3Cu_2SbO_6$ and $Na_2Cu_2TeO_6$ on the basis of electronic structure calculations*, Inorg. Chem. **47**, 128 (2008).

- [191] M. Hase, M. Matsuda, K. Kakurai, K. Ozawa, H. Kitazawa, N. Tsujii, A. Dönni and H. Kuroe, *Inelastic neutron scattering study of the spin-gap cuprate β -AgCuPO₄*, Phys. Rev. B **76**, 134403 (2007).
- [192] D.M. Giaquinta, W.M. Davis and H. zurLoye, *Structure of Indium iron-oxide*, Acta Cryst. C **50**, 5 (1994).
- [193] E.F. Bertaut and J. Mareschal, *Un Nouveau Type de Structure Hexagonale: AlTO₃ (T = Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)*, C. R. Acad. Sci. **275**, 867 (1963).
- [194] C. Krywka, M. Paulus, C. Sternemann, M. Volmer, A. Remhof, G. Nowak, A. Nefedov, B. Pöter, M. Spiegel and M. Tolan, *The new diffractometer for surface X-ray diffraction at beamline BL9 of DELTA*, J. Synchrotron Rad. **13**, 8 (2006).
- [195] Persönliche Mitteilung von Dr. Christian Sternemann, DELTA, Dortmund.
- [196] D.A.V. Griend, S. Malo, T.K. Wang and K.R. Poeppelmeier, *Discovering New Oxides*, J. Am. Chem. Soc. **122**, 7308 (2000).
- [197] J. Weidlein, U. Müller and K. Dehnike, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart (1988).
- [198] M.N. Iliev, H.G. Lee, V.N. Popov, M.V. Abrashev, R.L.M. Hamed and C.W. Chu, *Raman- and infrared-active phonons in hexagonal YMnO₃: Experiment and lattice-dynamical calculations*, Phys. Rev. B **56**, 2488 (1997).
- [199] G. Fischer, *Vibronic Coupling - The Interaction between the Electronic and Nuclear Motions*, Academic Press, New York (1984).
- [200] B. Figgis and M. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH (2000).
- [201] R.E. J.Galy, *A refinement of the structure of V₂O₅*, Acta Cryst. C **42**, 1467 (1986).
- [202] M. Willinger, N. Pinna, D.S. Su and R. Schlögl, *Geometric and electronic structure of γ -V₂O₅: Comparison between α -V₂O₅ and γ -V₂O₅*, Phys. Rev. B **69**, 155114 (2004).
- [203] M. Touboul and P. Tolédano, *Structure du vanadate d'indium: InVO₄*, Acta Cryst. B **36**, 240 (1980).
- [204] A. Kutoglu, A. Roesler and D. Reinen, *Die CuAlInO₄-Struktur - röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen an Verbindungen $M^{II}Me^{III}InO_4$ [M^{II} : Mn²⁺-Zn²⁺; Me^{III} : Al, Ga]*, Z. Anorg. Allg. Chem. **456**, 130 (1979).
- [205] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices*, Phys. Rev. **59**, 693 (1941).
- [206] Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. Markus Braden, II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln.
- [207] D. Vaknin, S.K. Shina, D.E. Moncton, D.C. Johnston, J.M. Newsam, C.R. Safinya and J.H.E. King, *Antiferromagnetism in La₂CuO_{4-y}*, Phys. Rev. Lett. **58**, 2802 (1987).
- [208] J.M. Tranquada, A.H. Moudden, A.I. Goldman, P. Zolliker, D.E. Cox, G. Shiran, S.K. Sinha, D. Vaknin, D.C. Johnston, M.S. Alvarez, A.J. Jacobson, J.T. Lewandowski and J.M. Newsam, *Antiferromagnetism in YBa₂Cu₃O_{6+x}*, Phys. Rev. B **38**, 2477 (1988).

- [209] R. Pott and R. Schefzyk, *Apparatus for measuring the thermal expansion of solids between 1.5 and 380 K*, J. Phys. E **16**, 444 (1983).
- [210] M.S. Pierce, C.R. Buechler, L.B. Sorensen, S.D. Kevan, E.A. Jagla, J.M. Deutsch, T. Mai, O. Narayan, J.E. Davies, K. Liu, G.T. Zimanyi, H.G. Katzgraber, O. Hellwig, E.E. Fullerton, P. Fischer and J.B. Kortright, *Disorder-induced magnetic memory: Experiments and theories*, Phys. Rev. B **75**, 144406 (2007).
- [211] A.I. Smirnov, V.N. Glazkov and S.S. Sosin, *Magnetic properties of defects in spin-gap magnets*, JETP Letters **77**, 442 (2003).
- [212] A.I. Smirnov, V.N. Glazkov, L.I. Leonyuk and A.G. Vetkin, *ESR study of the residual magnetism in the spin Peierls phase*, Physica B **284**, 1649 (2000).
- [213] D. Khomskii, W. Geertsma and M. Mostovoy, *Elementary excitations, exchange interaction and spin-Peierls transition in CuGeO_3* , Czech. J. Phys. **46**, 3239 (1996).
- [214] S. Nakatsuji, Y. Nambu, H. Tonomura, O. Sakai, S. Jonas, C. Broholm, H. Tsunetsugu, Y. Qiu and Y. Maeno, *Spin disorder on a triangular lattice*, Science **309**, 1697 (2005).
- [215] K. Yoshii, N. Ikeda, Y. Matsuo, Y. Horibe and S. Mori, *Magnetic and dielectric properties of RFe_2O_4 , RFeMO_4 , and RGaCuO_4 ($\text{R}=\text{Yb}$ and Lu , $\text{M}=\text{Co}$ and Cu)*, Phys. Rev. B **76**, 024423 (2007).
- [216] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe and H. Kitô, *Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4* , Nature **436**, 1136 (2005).
- [217] M.A. Subramanian, T. He, J. Chen, N.S. Rogado, T.G. Calvarese and A.W. Sleight, *Giant Room-Temperature Magnetodielectric Response in the Electronic Ferroelectric LuFe_2O_4* , Adv. Mater. **18**, 1737 (2006).
- [218] D. Cann, R. Martin, C. Taylor and N. Vittayakorn, *Conductivity Anomaly in CuInGaO_4 and $\text{CuIn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$* , Mat. Lett. **58**, 2147 (2004).
- [219] A. Roesler and D. Reinen, *Cu^{2+} in trigonal-bipyramidal Koordination: Die Struktur des CuGaInO_4* , Z. Anorg. Allg. Chem. **479**, 119 (1981).
- [220] N. Kimizuka and E. Takayama, *The phase relations in the $\text{In}_2\text{O}_3\text{—A}_2\text{O}_3\text{—BO}$ systems at elevated temperatures [A : Fe or Ga, B : Cu or Co]*, J. Solid State Chem. **53**, 217 (1984).
- [221] B. Viswanathan, A. Ramanan and T.K. Varadarajan, *Magnetic properties of HoFe_2O_4* , phys. stat. sol. a **55**, K87 (1979).
- [222] Y. Yamada, K. Kitsuda, S. Nohdo and N. Ikeda, *Charge and spin ordering process in the mixed-valence system LuFe_2O_4 : Charge ordering*, Phys. Rev. B **62**, 12167 (2000).
- [223] A.D. Christianson, M.D. Lumsden, M. Angst, Z. Yamani, W. Tian, R. Jin, E.A. Payzant, S.E. Nagler, B.C. Sales and D. Mandrus, *Three-Dimensional Magnetic Correlations in Multiferroic LuFe_2O_4* , Phys. Rev. Lett. **100**, 107601 (2008).
- [224] H.X. Yang, Y. Zhang, C. Ma, H.F. Tian, Y.B. Qin, Y.G. Zhao and J.Q. Li, *Multi-ferroelectricity in charge ordered $\text{LuFe}_2\text{O}_4(\text{LuFeO}_3)_n$ with $n=1$* , preprint **cond-mat/0803.0819** (2008).

- [225] Y. Murakami, N. Abe, T. Arima and D. Shindo, *Charge-ordered domain structure in YbFe_2O_4 observed by energy-filtered transmission electron microscopy*, Phys. Rev. B **76**, 024109 (2007).
- [226] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Synthesis and Structure of Phases in the In_2O_3 - Ga_2O_3 System*, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 1389 (1968).
- [227] O. Schmitz-DuMont and H. Kasper, *Über eine neue Klasse quarternärer Oxide von Typus $M^{II}M^{III}\text{InO}_4$. Die Lichtabsorption des 2-wertigen Kupfers, Nickels und Kobalts sowie des 3-wertigen Chroms*, Z. Anorg. Allg. Chem. **341**, 252 (1965).
- [228] K. Kato, I. Kawada, N. Kimizuka and T. Katsura, *Die Kristallstruktur von YbFe_2O_4* , Z. Kristallogr. **141**, 314 (1975).
- [229] B. Malaman, O. Evrard, N. Tannières, A. Courtois and J. Protas, *Structure Cristalline de la Phase $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$* , Acta Cryst. **B32**, 749 (1976).
- [230] A.S. Wills, A. Harrison, S.A.M. Mentink, T.E. Mason and Z. Tun, *Magnetic correlations in deuterium jarosite, a model $S = 5/2$ Kagomé antiferromagnet*, Eurphys. Lett. **42**, 325 (1998).
- [231] K. Inoue and M. Shigeo, *Sputtering target, transparent conductive film, and their manufacturing Method*, European Patent **A1**, EP1422312 und EP1431414 (2004).
- [232] N. Kimizuka and T. Mohri, *Spinel, YbFe_2O_4 , and $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ types of structures for compounds in the In_2O_3 and Sc_2O_3 — A_2O_3 — BO systems [A : Fe, Ga, or Al; B : Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, or Zn] at temperatures over 1000°C* , J. Solid State Chem. **60**, 382 (1985).
- [233] M. Nespolo, A. Sato, T. Osawa and H. Ohashi, *Synthesis, Crystal Structure and Charge Distribution of InGaZnO_4* , Cryst. Res. Technol. **35**, 151 (2000).
- [234] L. Pauling, *The principles determining the structure of complex ionic crystals*, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1010 (1929).
- [235] E. Benckiser, *Dissertation*, Universität zu Köln (2007).
- [236] A. Möller, U. Löw, T. Taetz, M. Kriener, G. André, F. Damey-Rowe, O. Heyer, M. Braden and J.A. Mydosh, *Structural domain and finite size effects of the antiferromagnetic $S = 1/2$ honeycomb lattice in $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$* , Phys. Rev. B **78**, 024420 (2008).

Abbildungsverzeichnis

1.1	Höhlenmalerei und urzeitlicher Kompass	2
2.1	Veranschaulichung der Bragg Bedingung	6
2.2	Pulverdiffraktogramm von CeB_6	8
2.3	Pulverdiffraktogramm von CeB_6 und Verfeinerung	11
3.1	Pulverdiffraktogramm von ScOCl	19
3.2	Pulverdiffraktogramm von ScOCl	19
3.3	Diffraktogramm ScOCl mit Verfeinerung	20
3.4	Ansicht der Kristallstruktur von ScOCl	22
3.5	Koordinationspolyeder in ScOCl	22
3.6	Magnetische Suszeptibilität von TiOCl	27
3.7	Orbitale Besetzung von TiOCl	28
3.8	Diffraktogramm von TiOCl	30
3.9	Diffraktogramm TiOCl , Chrom	32
3.10	TiOCl in Alkohol/Wasser Gemisch.	34
3.11	Druckabhängige optische Messungen an TiOCl von Kuntscher <i>et al.</i>	35
3.12	Temperaturverlauf $R(P,T)$ von TiOCl	36
3.13	Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie E_g von TiOCl	36
3.14	Energiedispersive Hochdruckröntgenbeugung an TiOCl (HASYLAB)	37
3.15	TiOCl Zellvolumen unter Druck	38
3.16	TiOCl normierte Gitterparameter unter Druck	38
3.17	TiOCl Gitterparameter unter Druck bis 18 GPa	39
3.18	Ti-Ligand Abstände unter Druck	40
3.19	Druckabhängigkeit optischer Banden von TiOCl	41
3.20	c - und b -Achse von TiOCl unter Druck	42
3.21	Verdrehung der Cl-Ebenen in TiOCl	43
3.22	Vergleich von TiOCl und PbFCl Strukturtyp	44
3.23	LDA + DMFT Zustandsdichte von TiOCl	45
3.24	Pulverdiffraktogramm von Li_xTiOCl	46
3.25	NIR Spektren von TiOCl und Li_xTiOCl	47
3.26	Messung des elektrischen Widerstands von Li_xTiOCl	48
3.27	Suszeptibilität und magnetischer Überstruktureflex von VOCl	49
3.28	Pulverdiffraktogramme von VOCl	50
3.29	Spezifische Wärme von VOCl	52
3.30	VOCl IR Spektren bei $T = 300 \text{ K}$	54
3.31	Raman Spektren von VOCl bei verschiedenen Temperaturen	55
3.32	IR Spektren von ScOCl , TiOCl und VOCl	56

3.33 Schwingungsmoden von ScOCl , TiOCl und VOCl	57
4.1 Beispiel einer Spin Leiter	61
4.2 Zick-Zack Kette	61
4.3 In_2VO_5 Kristalle	62
4.4 Pulverdiffraktogramm von In_2VO_5	63
4.5 Kristallstruktur von In_2VO_5	65
4.6 InO_6 Polyeder	66
4.7 O1In_4 Polyeder	67
4.8 Ansicht der Ketten in In_2VO_5	68
4.9 VO_5 Polyeder	68
4.10 Verzerrung bei tiefen Temperaturen	72
4.11 Pulverdiffraktogramm von In_2VO_5	74
4.12 Temperaturverlauf der Gitterparameter von In_2VO_5	75
4.13 Magnetische Suszeptibilität von In_2VO_5	76
4.14 $M(H)$ Messungen von In_2VO_5	77
4.15 Wärmekapazität von In_2VO_5	78
4.16 Elektrischer Widerstand von In_2VO_5	79
4.17 ^{51}V NMR von In_2VO_5	80
4.18 ESR an In_2VO_5	82
4.19 Feldabhängigkeit der ESR von In_2VO_5	83
4.20 ESR von In_2VO_5 : H_{res} und ΔH	84
4.21 Elektronische Konfiguration von In_2VO_5	86
4.22 Suszeptibilität von In_2VO_5 nach Singh <i>et al.</i> und Kimber <i>et al.</i>	87
4.23 Wärmekapazität von In_2VO_5 nach Singh <i>et al.</i>	87
4.24 Gitterparameter von In_2VO_5 nach Kimber <i>et al.</i>	88
4.25 Fit an die Suszeptibilität von In_2VO_5	88
4.26 Energiezustände eines $S = 1/2$ Trimers	89
4.27 B-Kation Anordnung in $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$ und $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{VO}_9$	90
4.28 XRD von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	91
4.29 SEM Aufnahme von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	92
4.30 Kristallstruktur von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	93
4.31 InO_6 Polyeder in $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	94
4.32 NPD und XRD von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	95
4.33 Vergleich eines Standard Diffraktogramms mit Synchrotron Messung	97
4.34 Phononen Moden in $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	99
4.35 Vis-NIR Spektrum von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	100
4.36 g-Faktor von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ aus ESR Messungen nach Kataev <i>et al.</i>	101
4.37 Neutronenpulverdiffraktogramm von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ bei $T = 300\text{K}$	102
4.38 Neutronenpulverdiffraktogramm von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ bei $T = 1.5\text{ K}$	103
4.39 Warren Fit	104
4.40 Magnetische Suszeptibilität von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	105
4.41 (10) Peaks bei unterschiedlichen Temperaturen	106
4.42 Temperaturverlauf der Gitterparameter von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	107
4.43 Thermischer Ausdehnungskoeffizient $1/L \partial L/\partial T$ von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	108
4.44 $c_p(T)$ von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	109
4.45 Spezifische Wärme von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ in der Auftragung c_p/T^2	110

4.46	Spezifische Wärme von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	110
4.47	Magnetischer Anteil der spezifische Wärme von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$	110
4.48	Zwei -Phasen Verfeinerung InGaCuO_4 und $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$	113
4.49	Röntgenpulverdiffraktogramm von InGaCuO_4	115
4.50	Kristallstruktur von $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$	115
4.51	MO_5 Verknüpfung in $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$	116
4.52	InO_6 Polyeder in $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$	116
4.53	Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$	118
4.54	Kristallstruktur von $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$	119
4.55	InO_6 Polyeder in $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$	122
4.56	Suszeptibilität $\chi(T)$ von InGaCuO_4 und $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$	123
4.57	$M(H)$ von InGaCuO_4 und $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$	124
4.58	Magnetisierungskurve von SEGaCuO_4 , $\text{SE} = \text{Yb, Lu}$	124
4.59	Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$	126

Tabellenverzeichnis

2.1	Liste der verwendeten Computer Software	14
2.2	Liste der benutzten Chemikalien	15
2.3	Liste der benutzten Geräte.	15
3.1	Kristallographische Daten für ScOCl	24
3.2	Lageparameter von ScOCl	24
3.3	Anisotrope Temperaturfaktoren von ScOCl	25
3.4	Abstände und Winkel in ScOCl	25
3.5	Lageparameter von TiOCl	29
3.6	Abstände und Winkel TiOCl	31
3.7	Gitterkonstanten TiOCl und Li_xTiOCl	47
3.8	Strukturdaten VOCl	50
3.9	Abstände und Winkel VOCl	51
3.10	Anregungsenergien von VOCl	53
4.1	In-O Abstände und Winkel in In_2VO_5	66
4.2	Kristallographische Daten für In_2VO_5 bei Raumtemperatur und $T = 100 \text{ K}$	69
4.3	Lageparameter von In_2VO_5 bei $T = 293 \text{ K}$	70
4.4	Anisotrope Temperaturfaktoren von In_2VO_5	71
4.5	Interatomare Abstände von In_2VO_5	73
4.6	Strukturelle Parameter von $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ bei verschiedenen Temperaturen	96
4.7	Schwingensmoden eines Komplexes mit D_{3h} Symmetrie	98
4.8	$\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ Überstruktur in $p31m$	104
4.9	Lageparameter von InGaCuO_4	116
4.10	Abstände und Winkel von InGaCuO_4	117
4.11	Lageparameter von $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$	120
4.12	Abstände und Winkel von $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{CuO}_7$	121
4.13	Lageparameter von $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$	127
4.14	Abstände und Winkel von $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$	128

Teilveröffentlichungen

Tagungsbeiträge

- A. Möller, T. Taetz, G. André, F. Damay: **"InCu_{2/3}V_{1/3}O₃: X-ray and Neutron Diffraction Studies"** Posterbeitrag zur 13. Vortragstagung der GDCh Fachgruppe Festkörperchemie und Materialwissenschaften, Aachen 20.9. - 22.9. 2006
- M. Möller, T. Taetz, O. Fastje, N. Hollmann, D. Senff, M. Braden and J. A. Mydosh: **"Structures and magnetic properties of Na₅[MO₂][CO₃] (M = Ni⁺, Co⁺), Na₁₀Mn₄O₉, InCu_{2/3}V_{1/3}O₃, InCuGaO₄ and In₂CuGa₂O₇ and In₂VO₅"** Posterbeitrag zum SFB 608 workshop *Strongly Correlated Transition Metal Compounds II*, Köln September 2006
- M. K. Forthaus, T. Taetz, A. Möller and M. Abd-Elmeguid: **"Pressure effect on the electrical transport and structural properties of TiOCl."** Vorgetragen von M. Forthaus auf der DPG Frühjahrstagung Regensburg 2007
- M. Yehia, E. Vavilova, T. Taetz, A. Möller, V. Kataev, B. Büchner, N. Hollmann and J. A. Mydosh: **"In₂VO₅ - a new low dimensional S = 1/2 system probed by magnetic resonance."** Posterbeitrag DPG Frühjahrstagung Regensburg 2007
- T. Taetz, A. Möller, M. K. Forthaus, M. Abd-Elmeguid, N. Hollmann, J. A. Mydosh, V. Kataev, M. Yehia, E. Vavilova and B. Büchner: **"Crossover phenomena in low-dimensional d¹ systems"** Posterbeitrag zum SFB 608 workshop *Quantum Matter*, Köln Oktober 2007
- V. Kataev, M. Yehia, E. Vavilova, B. Büchner, A. Möller, T. Taetz, N. Hollmann and J. A. Mydosh: **"Interplay between structure, transport and magnetism in the new one-dimensional S = 1/2 system In₂VO₅."** Posterbeitrag zur *Orbital 2007*, Stuttgart Oktober 2007

Zeitschriftenartikel

- A. Möller, T. Taetz, G. André, F. Damay:
"InCu_{2/3}V_{1/3}O₃: X-ray and Neutron Diffraction Studies"
Z. Anorg. Allg. Chem. **632** (12-13), 2138 (2006)
- D. Fausti, T.T.A. Lummen, C. Angelescu, R. Macovez, J. Luzon, R. Broer, P. Rudolf, P.H.M. van Loosdrecht, N. Tristan, B. Büchner, S. van Smaalen, A. Möller, G. Meyer and T. Taetz:
"Symmetry disquisition on the TiOX phase diagram"
Phys. Rev. B **75**, 245114 (2007)

- A. Möller, T. Taetz, N. Hollmann, J. A. Mydosh, V. Kataev, M. Yehia, E. Vavilova and B. Büchner:
"Insulator to semiconductor transition and magnetic properties of the one-dimensional $S = \frac{1}{2}$ system In_2VO_5 "
 Phys. Rev. B **76**, 134411 (2007)
- M. K. Forthaus, T. Taetz, A. Möller and M. M. Abd-Elmeguid:
"Effect of pressure on the electrical transport and structure of TiOCl "
 Phys. Rev. B **77**, 165121 (2008)
- A. Möller, U. Löw, T. Taetz, M. Kriener, G. André, F. Damey-Rowe, O. Heyer, M. Braden and J. A. Mydosh:
"Structural domain and finite size effects of the antiferromagnetic $S = 1/2$ honeycomb lattice in $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ "
 Phys. Rev. B **78**, 024420 (2008)
- E. Benckiser, R. Rückamp, T. Möller, T. Taetz, A. Möller, A. A. Nugroho, T. T. M. Palstra, G. S. Uhrig and M. Grüninger:
"Collective Orbital Excitations in Orbitally Ordered YVO_3 and HoVO_3 "
 New J. Phys. **10**, 053027 (2008)

Danksagung

Zunächst einmal möchte ich mich herzlich bei meiner Doktormutter Frau Prof. Dr. Angela Möller bedanken. Sie hat mir die Gelegenheit gegeben die vorliegende Arbeit am Institut für Anorganische Chemie anzufertigen, was mir viele neue Einblicke (nicht nur) in die Festkörperforschung ermöglicht hat. Ihrem unermüdlichen Einsatz sind viele der hier vorgestellten Resultate zu verdanken. Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich ebenfalls für die unproblematische Aufnahme in der Chemie, sowie für die Bereitstellung der benutzten Chemikalien und Geräte. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Dr. Peter Amann danken, der während meines Praktikums in der Anorganischen Chemie meine Begeisterung für dieses Fach weckte.

Bei Ingrid Müller, Peter Kliesen, Horst Schumacher und Dr. Ingo Pantenburg bedanke ich mich für Einkristall- und Pulverröntgenmessungen und IR und UV/Vis Messungen. Dem gesamten Arbeitskreis und allen Mitarbeitern der Anorganischen Chemie danke ich für viele interessante Diskussionen, Ablenkungen und unzählige Hilfestellungen besonders zu Beginn meiner Zeit in der Chemie. Damals hat mir Frau Dr. Lisbet Jongen viele Tricks und Tipps eines (Festkörper-) Chemikers gezeigt, dafür bin ich sehr dankbar. Prof. Dr. Uwe Ruschewitz danke ich für die Bereitstellung des Programms Endeavour. Insbesondere möchte ich meinen Laborkollegen/-innen Oliver Fastje, Dr. Oliver Kerp und Judith Jainski danken. Es war immer lustig mit euch, und ihr habt meine zuweilen ausschweifenden Monologe über Gott und die Welt im Allgemeinen und Chemie und Physik im Besonderen immer wohlwollend über euch ergehen lassen. Danke für alles! Ohne die gemeinsamen Mittagessen mit Sina, Nina, Jenny und Bert wäre es nur halb so spannend gewesen! Ich danke euch, nicht nur für die Mittagessen! Sina Zimmermann danke ich auch für shexl-technische Ratschläge. Markus Kaiser vom Institut für Physikalische Chemie danke ich für die SEM und EDX Aufnahmen, ebenso wie Inge Simmons vom II. Physikalischen Institut. Neben den Mitarbeitern der Anorganischen Chemie Nils gilt mein Dank auch denen des II. Physikalischen Instituts. Nils Hollmann und Oliver Heyer danke ich für Magnetisierungs- und spezifische Wärme Messungen. Dr. Markus "Japan Kriener" Kriener danke ich für Messungen der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme. Nils Hollmann und Dr. Zhiwei Hu danke ich für XAS Messungen an In_2VO_5 . Thomas Möller hat die optischen Messungen an VOCl vorgenommen, vielen Dank hierfür! Die spezifische Wärme von VOCl wurde von Dr. Harald Kierspel im Rahmen einer Miniforschung durchgeführt. Vielen Dank für die schönen Messungen! Martin Forthaus danke ich für die vielen Messungen an TiOCl unter Hochdruck. Es hat Spass gemacht mit dir und deinem Chef! Dr. Ralf Müller -dem Chemiker in der Physik- danke ich für die gute Zusammenarbeit, ebenso wie Dr. Andrea Severin. Dem gesamten Arbeitskreis von Prof. Dr. Markus Braden danke ich für unzählige Messungen auf der guten alten D5000, inklusive einiger Tieftemperaturmessungen. Danke auch für die Betreuung bei den Messreisen nach Saclay! Bei Gilles André und Françoise Damay vom LLB möchte ich mich für die Neutronenmessungen und die herzliche Betreuung in Saclay bedanken. Daniel Senff, Paul Steffens und Olaf Schumann begleiten mich schon seit dem ersten Semester. Ich bin froh euch damals kennengelernt zu haben! Prof. Dr. Mohsen M. Abd-Elmeguid, Prof. Dr. Markus Grüninger, Prof. Dr. Hao Tjeng, Prof. Dr. John Mydosh und Dr. Thomas Lorenz, danke ich

für das Interesse an meinen Arbeiten, sowie für die zur Verfügung gestellten Ressourcen. Prof. Dr. John Mydosh danke ich ausserdem für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission. Dr. Volker von der Gönna sei herzlich für den Prüfungsbeisitz gedankt. Prof. Dr. Daniel Khomskii danke ich für fachliche Diskussionen und Ratschläge, sowie für eine der besten Vorlesungen die ich in meiner Zeit an der Kölner Uni hören konnte. Paul van Loosdrecht und seinem Team aus Groningen danke ich für Raman Messungen an VOCl. Bei Vladik Kataev, M. Yehia und E. Vavilova vom IFW Dresden bedanke ich mich für ESR und NMR Messungen sowie Messungen der spezifischen Wärme. Frau PD Dr. Ute Löw danke ich für die QMC Simulationen und ihr Engagement am DELTA, Dortmund. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Prof. Dr. W. Weber aus Dortmund für sein fortwährendes Interesse und seinen Einsatz danken. Dr. Christian Sternemann danke ich für die Betreuung bei der Synchrotron Messung am DELTA in Dortmund. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die im Rahmen des SFB 608 bereitgestellten Mittel. Ausserdem möchte ich mich für die Finanzierung der Messungen in Saclay im Rahmen des "framework program NMI3" bedanken.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Eltern bedanken. Sie haben mich in allen meinen Vorhaben stets unterstützt, und ohne Sie wäre ich heute nicht der Autor dieser Zeilen. Christina, ich hatte in letzter Zeit häufig nicht viel Zeit für dich und Du hast dich nie beschwert. Danke, dass es dich gibt!

Erklärung

Ich versichere, dass die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschliesslich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von oben angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Frau Prof. Dr. Angela Möller betreut worden.

Köln, Mai 2008

Lebenslauf

Name:	Timo Taetz
Geburtsdatum:	12. 07. 1975
Geburtsort:	Oldenburg (Oldbg)
Nationalität:	deutsch
Familienstand:	ledig

Schulbildung:

1982 - 1986	Grundschule Bümmerstede, Oldenburg
1986 - 1988	Orientierungsstufe Kreyenbrück, Oldenburg
1988 - 1996	Gymnasium Cäcilien Schule, Oldenburg

Zivildienst:

07/1996 - 09/1997	Städtisches Kinderheim Sülz, Köln
-------------------	-----------------------------------

Hochschulstudium:

10/1997 - 05/2003	Physikstudium an der Universität zu Köln
05/2003 - 07/2004	Diplomarbeit am II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. Markus Braden
10/2004 bis heute	Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. Angela Möller

Köln, Mai 2008